

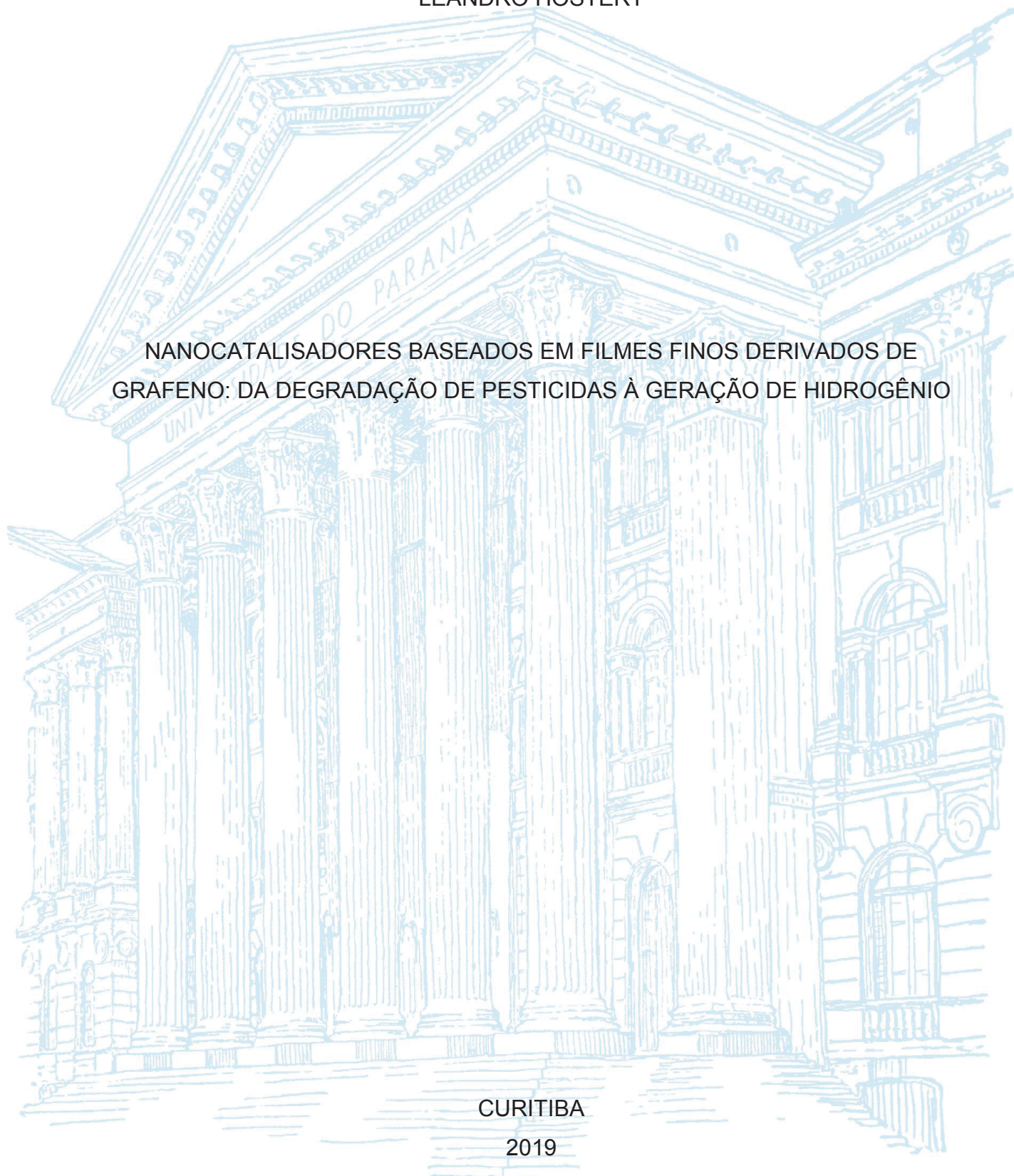
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO HOSTERT

NANOCATALISADORES BASEADOS EM FILMES FINOS DERIVADOS DE
GRAFENO: DA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS À GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

CURITIBA

2019



LEANDRO HOSTERT

NANOCATALISADORES BASEADOS EM FILMES FINOS DERIVADOS DE
GRAFENO: DA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS À GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisa S. Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

H831n Hostert, Leandro
Nanocatalisadores baseados em filmes finos derivados de grafeno: da
degradação de pesticidas à geração de hidrogênio [recurso eletrônico] /Leandro
Hostert. – Curitiba, 2019.

Tese – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientadora: Elisa Souza Orth. Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

1. Filmes finos. 2. Pesticidas. 3. Carbono. 4. Compostos organofosforados.
5. Hidrogênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Orth, Elisa Souza. III.
Zarbin, Aldo José Gorgatti. IV. Título.

CDD: 546



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LEANDRO HOSTERT** intitulada: **Nanocatalisadores baseados em filmes finos derivados de grafeno: da degradação de pesticidas à geração de hidrogênio**, sob orientação da Profa. Dra. ELISA SOUZA ORTH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Outubro de 2019.

ELISA SOUZA ORTH
Presidente da Banca Examinadora

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

HERBERT WINNISCHOFER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Dedico esse trabalho aos meus pais,
Edna e Wanderley e minha companheira
Lais por todo o apoio e amor.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, um agradecimento especial a minha orientadora Elisa S. Orth por me aceitar em seu grupo de pesquisa, paciência em me orientar, pelo tempo investido em todas as nossas discussões e conversas, pela amizade e por compartilhar o seu amor pela ciência.

Ao meu coorientador Aldo J. G. Zabin por também ter me aceito em seu grupo de pesquisa, por permitir o uso de seu laboratório assim como todos os equipamentos, pelas discussões científicas sejam elas no laboratório ou até mesmo em bares e também pela inspiração de se fazer ciência.

Aos Prof. Eric Anglaret e Prof. Chritophe Blanc pela orientação e supervisão durante o doutorado sanduíche na Universidade de Montpellier.

Aos professores Drs. Marcela Mohallem Oliveira, Herbert Winnischofer e Tatiana R. G. Simões pela contribuição na banca de exame de qualificação.

Aos professores membros da banca de defesa Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira, Prof. Dr. Herbert Winnischofer, Prof.^a Dr.^a Izabel Riegel Vidotti e Prof.^a Dr.^a Maria Luiza Rocco Duarte Pereira por terem aceitado avaliar esse trabalho.

A minha família por todo amor, suporte, carinho e paciência ao longo desses anos de pós-graduação. Principalmente por entender minha ausência e por me incentivar durante todas as etapas dessa caminhada.

Ao meu grande amor e companheira Laís pelo apoio, carinho, paciência, dicas e revisões de texto. Por ter me aturado nos momentos difíceis de muito mau humor sem perder o seu otimismo me ajudando a superar as barreiras durante o doutorado. E também por compartilhar todos os momentos felizes. Obrigado por tudo, eu te amo.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa GQM (Victor, Foz, Fábio, Mascote, Sami, Jé, Nipo(s), Dani(s), Hélio, Ari, Cristian, Karol, Carolzinha, Marlon e João) por todos os momentos que passamos juntos durante o doutorado (desde as diárias discussões científicas e também aos inúmeros momentos descontraídos). À Jé por ter auxiliado no começo do doutorado com todas as dicas dentro do laboratório e pela parceria em inúmeros projetos. Ao Mascote por ter me ensinado a fazer a síntese do famoso Níquel. Por fim agradeço a todos do GQM (atuais e ex-GQMs) por terem tornado esse momento mais leve, fácil e divertido.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa GCC (Renan, Valmir, Naiane, Yane, Thayna, José, Patrícia, Renata, Wilian, Sirlon e Alex) por todas nossas discussões de

grupo, críticas, conselhos e parceria. Ao Renan por sua amizade desde o mestrado. Ao Valmir por ter realizado a síntese do DEDNPP, Paraoxon e Glifosato utilizados nesse trabalho. A Thayna que mesmo chegando no final do doutorado foi muito prestativa em vários experimentos.

A Prof. Dr.^a Marcela por tudo o que ela representa, pois além das contribuições do exame de qualificação, aceite para defesa também pela formação que me passou como professora durante a graduação e também pela amizade que cultivamos fora do laboratório entre uma pracinha e um cafezinho.

Aos meus amigos do departamento de Química pela troca dos mais diversos conhecimentos, companhia em disciplinas e seminários, participações em churrascos e nas partidas de futebol.

Aos meus amigos de Montpellier Vladimir, Sebastian e Roman por me auxiliarem na adaptação e também pelas discussões científicas entre cada café. À Haifa por ter me auxiliado nos experimentos de Raman no CNRS.

Aos meus amigos de longa data Thiago, Ricardo e Xande também aos meus amigos da UT (Wagner e Porco) pela valiosa amizade. E também a todos os amigos feitos durante o doutorado em congressos, escolas e período sanduíche que não foram citados aqui, todos vocês foram muito importantes.

Ao Said da Universidade de Montpellier por me ceder o PNP para o estudo SERS.

Ao Departamento de Química da UFPR, professores e funcionários, por toda contribuição na minha formação profissional.

A CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado.

RESUMO

Atualmente dois importantes fatores que limitam o desenvolvimento sustentável do Brasil são o uso excessivo de agrotóxicos e o baixo uso de energias renováveis. Assim, o presente trabalho foca no desenvolvimento de nanocatalisadores na forma de filme fino para as seguintes aplicações: degradação dos organofosforados e sua detecção por efeito SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície), geração de hidrogênio (H_2) pela hidrólise do borohidreto de sódio e pelas reações de evolução de hidrogênio (REH) e oxigênio (REO). A síntese dos nanocatalisadores derivados do óxido de grafeno (GO) funcionalizado por duas abordagens: covalente e não covalente. A primeira foi baseada na síntese do GO funcionalizado com grupos imidazol (GOIMZ) e ácidos hidroxâmicos (GOHD), ancorados diretamente nos grupos carboxilatos. Essa rota utilizou 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) e N-hidroxisuccinamida (NHS) como reagentes de acoplamento. A funcionalização desses materiais foi confirmada por diversas técnicas de caracterização, como espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Os nanocompósitos foram sintetizados utilizando o óxido de grafeno reduzido (rGO) com nanopartículas de prata (Ag) ou hidróxido ($Ni(OH)_2$) ou níquel metálico (Ni) levando a rGO/Ag, rGO/ $Ni(OH)_2$ e rGO/Ni. A degradação dos organofosforados foi realizada utilizando: GOIMZ, GOHD, rGO/Ag e rGO/Ni na degradação do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e apresentaram elevada atividade catalítica com incrementos catalíticos na ordem de 10^6 . Devido à elevada reatividades GOIMZ e GOHD também foram aplicados na degradação do pesticida dimetil 4-nitrofenil fosfato (Paraoxon) apresentando incrementos catalíticos na ordem de 10^8 . O 4-nitrofenol (PNP) produto da degradação do Paraoxon foi objeto de estudo por efeito SERS para sensoriamento com o nanocompósito de óxido de grafeno reduzido funcionalizado com cisteamina com nanopartículas de Ag (rGOSHAg) e um substrato comercial para SERS (SERSTrate). O estudo de sensoriamento indicou sensibilidades na ordem de 10^{-6} mol L^{-1} . Outro foco do trabalho foi aplicação dos nanocompósitos na hidrólise do borohidreto de sódio para geração de H_2 e na eletrólise da água para reações de REH e REO. O primeiro obteve elevados volumes de H_2 em até 30 minutos, sendo o material de rGO/Ni o que apresentou os melhores resultados. Os materiais apresentaram taxa de produção (OP) que considera o volume de H_2 gerado em um determinado tempo dividido pela massa de catalisador na ordem de $3,0 \times 10^4$ mL min^{-1} g^{-1} . Além da elevada reatividade os materiais puderam ser reutilizados por até 10 vezes sem perda significativa da atividade catalítica. O trabalho apresentou uma estratégia para o “design” de nanocatalisadores para a degradação de organofosforados e produção de H_2 .

Palavras-chave: Funcionalização Covalente. Funcionalização Não-covalente. Funcionalização do Grafeno. Reações de Desfosforilação. SERS.

ABSTRACT

Currently two important factors limit the sustainable development of Brazil the excessive use of pesticides and the low use of renewable energy. Thus, the present work focuses on the development of thin film nanocatalysts for the following applications: degradation of organophosphates and their detection by SERS effect (Surface Intensified Raman Scattering), hydrogen (H_2) generation by sodium borohydride hydrolysis and evolution reactions of hydrogen (HER) and oxygen (OER). The functionalization of graphene oxide (GO) were carried out by two approaches: covalent and noncovalent. The first was based on the synthesis of functionalized GO with imidazole (GOIMZ) and hydroxamic acid (GOHD) groups, anchored directly on the carboxylate groups. This route used 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and N-hydroxysuccinamide (NHS) as coupling reagents. The functionalization was confirmed by several characterization techniques, such as infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Nanocomposites were synthesized using reduced graphene oxide (rGO) with silver (Ag), nickel hydroxide ($Ni(OH)_2$) or metallic nickel (Ni) nanoparticles leading to rGO/Ag, rGO/Ni (OH)₂ and rGO/Ni. Organophosphate degradation was performed using: GOIMZ, GOHD, rGO/Ag and rGO/Ni with diethyl 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP) showed a high activity with catalytic increments in the order of 10^6 . Due to the high reactivity GOIMZ and GOHD were also applied in the degradation of the pesticide dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (Paraoxon) with catalytic increments in the order of 10^8 . The 4-nitrophenol (PNP) degradation product of Paraoxon was studied by SERS effect for sensing with nanocomposite, the film functionalized by cysteamine with reduced graphene oxide with Ag nanoparticles (rGOSHAg) and a commercial substrate for SERS (SERStrate). The sensing study indicated sensitivities in the order of 10^{-6} mol L⁻¹. Another focus of the work was the application of nanocomposites for H_2 generation by the sodium borohydride hydrolysis and water electrolysis. The first obtained high volumes of H_2 within 30 minutes, and the rGO/Ni presented the best results. The materials presented production rate (OP) that considers the volume of H_2 generated in a given time divided by the catalyst mass in order of 3.0×10^4 mL min⁻¹ g⁻¹. In addition to the high reactivity the materials could be reused for up to 10 times without significant loss of catalytic activity. The work presented a strategy for the design of nanocatalysts for organophosphate degradation and H_2 production.

Keywords: Covalent Functionalization. Non-covalent Functionalization. Graphene Functionalization. Dephosphorylation Reactions. SERS.

LISTA DE FIGURA

FIGURA 1 - FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO. (A) GRAFITE; (B) DIAMANTE; (C) FULERENO; (D) NTC DE PAREDE SIMPLES; (E) NTC DE PAREDES MÚLTIPLAS; (F) GRAFENO.....	26
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MÉTODO DE SÍNTESE DE RGO POR MEIO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE (MÉTODO HUMMERS).....	28
FIGURA 3 - (A) METODOLOGIA DE SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO COM ADIÇÕES SUCESSIVAS DE $FeCl_3$; (B) DIFERENTES MATERIAIS FORMADOS A PARTIR DA METODOLOGIA DESCRITA.....	29
FIGURA 4 - DIFERENTES PROPOSTAS DA ESTRUTURAL BASAL E DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS OXIGENADOS DO GO.	31
FIGURA 5 - FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DO GO NOS GRUPOS EPÓXIDO.....	33
FIGURA 6 - FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE NO GRUPO HIDROXILA SEGUIDA DO REARRANJO DE CLAISEN.	33
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DO GO VIA ROTA CARBODIIMIDA.	34
FIGURA 8 - RESUMO DAS DIFERENTES REGIÕES DO GRAFENO COM AS POSSÍVEIS INTERAÇÕES NÃO COVALENTE.....	35
FIGURA 9 - ESQUEMA ILUSTRATIVO E IMAGEM DE MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE RGO E AG E ESPECTROS RAMAN DA APLICAÇÃO DO MATERIAL COMO SUBSTRATOS SERS.....	38
FIGURA 10 - DIFERENTES CLASSES DE SENSIBILIDADE AO TAMANHO. RELAÇÕES ENTRE O TAMANHO DAS NPS COM A FREQUÊNCIA DA ATIVIDADE CATALÍTICA (TOF). (-----) SENSIBILIDADE NEGATIVA AO TAMANHO; (- - - -) SENSIBILIDADE POSITIVA AO TAMANHO; (.....) MISTURA DE SENSIBILIDADE NEGATIVA E POSITIVA.....	39
FIGURA 11 - EFEITO DA FORMA DAS NPS E DA REATIVIDADE FRENTE A ELETROOXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO. E IMAGENS DE MET CORRELACIONANDO AS DIFERENTES ESTRUTURAS COM AUMENTO DA RAZÃO DE EXPOSIÇÃO DAS FACES (111) E (100). A MÁXIMA CORRENTE OBTIDA NA IMAGEM (F) CORRESPONDE A IMAGEM DE MET DA AMOSTRA (E).	41

FIGURA 12 - RESUMO DE POSSÍVEIS EFEITOS E CONTRIBUIÇÃO DO GRAFENO COMO SUPORTE PARA CATALISADORES.....	42
FIGURA 13 - DENSIDADE ENERGÉTICA DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.	45
FIGURA 14 - (A) CLASSIFICAÇÃO DOS ÉSTERES DE FOSFATOS (B) EXEMPLOS DE OP UTILIZADOS.....	48
FIGURA 15 - MECANISMOS PARA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO.....	49
FIGURA 16 - CARÁTER MULTIFUNCIONAL DO IMZ.....	50
FIGURA 17 - (A) EXEMPLOS DE A-NUCLEÓFILOS (B) DIFERENTES FORMAS DA HIDROXILAMINA.	50
FIGURA 18 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP COM O NANOCATALISADOR GOSH.....	52
FIGURA 19 - FUNCIONALIZAÇÃO INTERFACIAL PARA FORMAÇÃO DO FILME DE GOIMZ OU GOHD.	57
FIGURA 20 - RESUMO EXPERIMENTAL E AS DIFERENÇAS ENTRE ELES PARA O PREPARO DOS FILMES FINOS DERIVADOS DE Ag E Ni/Ni(OH) ₂	60
FIGURA 21 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE H ₂ E IMAGENS DO FILME FINO IMERSO EM UMA SOLUÇÃO DE NaBH ₄	65
FIGURA 22 - FTIR DOS FILMES DE GO, GOIMZ E GOHD. TODOS OS MATERIAIS FORAM PREPARADOS POR MEIO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES EM SUBSTRATO DE ZnSe.....	67
FIGURA 23 - CURVA TGA DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E GOHD.	68
FIGURA 24 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS GO, GOIMZ E GOHD. $\lambda = 632,8$ NM.	70
FIGURA 25 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES FINOS DE (A) GO, (B) GOIMZ (C) E GOHD.....	71
FIGURA 26 - DRX E MEV DAS AMOSTRAS RGO/Ni (A E B); RGO/Ni(OH) ₂ (B E C) E (E) FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS FILMES DE RGO/Ni E RGO/Ni(OH) ₂	72
FIGURA 27 - (A) DRX DO RGO1/Ag E RGO2/Ag; (B) ESPECTRO UV-VIS DO RGO1/Ag, RGO2/Ag E RGO JUNTO COM A FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS NANOCOMPÓSITOS; (C) MEV DO RGO1/Ag E (D) MEV PARA RGO2/Ag.	74

FIGURA 28 - CARACTERIZAÇÃO DO FILME FINO DE RGO/SHAg (A) E (B) MEV, (C) RAMAN E (D) DIFRATOGRAMA DE RAIO-X.....	75
FIGURA 29 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP COM O GOIMZ, GOHD, RGO1/Ag OU RGO/Ni. (X = IMZ OU HD).	76
FIGURA 30 - ESPECTROS OBTIDOS COM O TEMPO E O PERFIL CINÉTICO TIPICAMENTE OBTIDO EM 400 NM PARA REAÇÃO DO GOIMZ COM DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 mol L^{-1} , pH 8,5, 23 °C, DEDNPP $6,26 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , ÁREA DO FILME 7,5 cm^2 E 2 CAMADAS.....	77
FIGURA 31 - EFEITO DO NÚMERO DE CAMADAS PARA O FILME FINO DE GOIMZ DEPOSITADO EM AMBOS OS LADOS DO SUBSTRATO NA REAÇÃO COM DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 mol L^{-1} , pH 8,5, 23 °C, DEDNPP $6,26 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , ÁREA DO FILME 7,5 cm^2 . 78	78
FIGURA 32 - INCREMENTOS CATALÍTICOS ($K_{\text{ATIVO}}/K_{\text{H}_2\text{O}}$) PARA DIVERSAS REAÇÕES DE DESFOSFORILAÇÃO (HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS) DO DEDNPP. $\text{GOIMZ}_{\text{PÓ}}$, ¹⁶³ $\text{GOSH}_{\text{PÓ}}$, ¹⁴⁴ $\text{GOSH}_{\text{FILME}}$, ⁵⁶ IMZ , ¹⁸⁸ POLIHIDROXAMATO, ¹⁴² BIOCATALISADOR FUNCIONALIZADO COM IMZ. ¹⁸⁷ MATERIAIS DESTACADOS EM VERMELHO CORRESPONDEM AOS RESULTADOS DESSE TRABALHO.	81
FIGURA 33 - FTIR DOS NANOCATALISADORES EM ZnSe ANTES DA CATÁLISE E APÓS A CATÁLISE DO DEDNPP COM (A) GOIMZ E (B) GOHD.	81
FIGURA 34 - ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS GOIMZ E GOHD APÓS A UTILIZAÇÃO COMO NANOCATALISADORES NA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 20 ACUMULAÇÕES, 25 %, DE 10 s. $\lambda = 532,8$ nm (GOHD) E $\lambda = 632,8$ nm (GOIMZ).	82
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DOS NANOCOMPÓSITOS (A) RGO1/Ag E (B) RGO/Ni ANTES E APÓS O USO COMO NANOCATALISADORES.....	83
FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS RGO1/Ag E RGO/Ni ANTES E APÓS A CATÁLISE. $\lambda = 632,8$ nm.	83
FIGURA 37 – IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO1/Ag ANTES E APÓS A CATÁLISE.	84
FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO/Ni ANTES E APÓS DA CATÁLISE.	85

FIGURA 39 - PROCEDIMENTO DE REUSO DO NANOCATALISADOR GOIMZ, GOHD, RGO1/AG E RGO/Ni.....	86
FIGURA 40 - TEMPO DE MEIA VIDA COMPARATIVO ($5 T_{1/2}$) PARA O DEDNPP UTILIZANDO: GOIMZ, GOHD, RGO/Ni E RGO1/AG (1 MG). CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 mol L^{-1} , PH 8,5, 23 °C, DEDNPP $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME 7,5 cm^2	87
FIGURA 41 - (A) REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO PARAOXON (B) ESPECTROS ILUSTRATIVOS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO PARAOXON CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 mol L^{-1} , PH 8,5, 23 °C, PARAOXON $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME 7,5 cm^2 E 4 CAMADAS. (C) PERFIL CINÉTICO OBTIDO COM O NANOCATALISADOR GOIMZ OU GOHD USANDO MÉTODO DA VELOCIDADE INICIAL.....	88
FIGURA 42 - INCREMENTO CATALÍTICO ($K_{\text{ATIVO}}/K_{\text{H}_2\text{O}}$) PARA A DEGRADAÇÃO DO PARAOXON. *ESTE TRABALHO; GOIMZ ¹⁶³ ; MgAl_2O_4 ¹⁹⁵ ; POLÍMERO ORGÂNICO POROSO FUNCIONALIZADO ¹⁹⁶ ; CO-NPS-IMZ. ¹⁹⁷	89
FIGURA 43 - TEMPO DE MEIA VIDA COMPARATIVO ($5 T_{1/2}$) PARA O PARAOXON USANDO GOIMZ E GOHD (1 MG).	90
FIGURA 44 - MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP E PARAOXON COM OS NANOCATALISADORES GOIMZ E GOHD.....	91
FIGURA 45 - POSSÍVEL MECANISMO DE ATUAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS E APLICADOS NESSE TRABALHO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.	92
FIGURA 46 - ESPECTROS RAMAN DO PNP EM PÓ EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% INTENSIDADE DE LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 10 s E 1 ACUMULAÇÃO.	93
FIGURA 47 - ESPECTROS RAMAN DA SOLUÇÃO DE PNP ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% DA INTENSIDADE DO LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 10 s E 1 ACUMULAÇÃO. (A) ESPECTRO COMPLETO E (B) ÁREA APROXIMADA DO ESPECTRO ENTRE 1000 E 2000 cm^{-1}	94

FIGURA 48 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} MOL L ⁻¹) SOBRE (A) AuNPs GOTEJADA E SECA EM SUBSTRATO DE Si/SiO ₂ E (B) SUBSTRATO COMERCIAL SERSTRATE. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 0,5% INTENSIDADE DO LASER E 1 s DE ACUMULAÇÃO E 1 ACUMULAÇÃO.	95
FIGURA 49 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} MOL L ⁻¹) SOBRE O NANOCOMPÓSITO RGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 0.5% INTENSIDADE DO LASER E 1 s ACUMULAÇÃO E 1 ACUMULAÇÃO.	96
FIGURA 50 - REAÇÃO DE DIMERIZAÇÃO DO PNP NO SUBSTRATO RGOSHAg.	96
FIGURA 51 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} MOL L ⁻¹) GOTEJADOS EM SUBSTRATO DE (A) Si/SiO ₂ E (B) RGO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% INTENSIDADE DE LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1S.	96
FIGURA 52 – (A) MAPEAMENTO RAMAN DO PNP SOBRE O SUBSTRATO COMERCIAL SERSTRATE; (B) PRIMEIRO E ÚLTIMO ESPECTRO COLETADOS. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 785 NM, 100 ACUMULAÇÕES, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1 S E 0 S ENTRE CADA AQUISIÇÃO.	97
FIGURA 53 - MAPEAMENTO RAMAN DO PNP SOBRE O SUBSTRATO DE RGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 NM, 100 ACUMULAÇÕES, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1 S E 0 S ENTRE CADA AQUISIÇÃO. (A1) E (B1); (A2) E (B2) CORRESPONDEM A CONJUNTOS DE ESPECTROS DO MESMO PONTO.	98
FIGURA 54 - RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS BANDAS DO DÍMERO E DO PNP DOS ESPECTROS COLETADOS PARA O SUBSTRATO RGOSHAg DOS PONTOS (A1 E B1) DESCRITO PELO GRÁFICO (A) E (A2 E B2) DESCRITO PELO GRÁFICO (B) AMBOS DA FIGURA 53. I_{1150}/I_{1340} ; I_{1392}/I_{1340} ; I_{1437}/I_{1340} .	99
FIGURA 55 - DIFERENTES CARACTERÍSTICAS DE SEMICONDUTORES E METAIS.	100
FIGURA 56 – ROTA REACIONAL PARA FORMAÇÃO DO 4-(FENILAZO)FENOL POR MEIO DA FOTOREAÇÃO PELO EFEITO SERS DA Ag.	100
FIGURA 57 - ESTUDO DE SENSORIAMENTO DO PNP EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NOS SUBSTRATOS: (A) SERSTRATE (B) RGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 NM (RGOSHAg) E 785 NM (SERSTRATE), 1	

ACUMULAÇÃO, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1 s E 0,5 % INTENSIDADE DO LASER.....	101
FIGURA 58 - MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA PARAOXON ($6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) DURANTE A DESFOSFORILAÇÃO DO PARAOXON EM PH 8,5 E $T = 23^\circ\text{C}$ COM O NANOCOMPÓSITOS RGOSHAG. (A) ESPECTRO OBTIDO APÓS 16 DIAS DE REAÇÃO DO PARAOXON COM O NANOCOMPÓSITO; (B) UV-VIS DO MEIO REACIONAL. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 NM, TEMPO DE 1 S DE ACUMULAÇÃO E 2 ACUMULAÇÕES E INTENSIDADE DO LASER DE 0,5%.....	104
FIGURA 59 - GERAÇÃO DE H_2 EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$	105
FIGURA 60 - MODELO DE AJUSTE DAS CURVAS DE GERAÇÃO DE H_2 POR MEIO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$	106
FIGURA 61 - VALORES DE MRP (EQUAÇÃO 6) PARA A HIDRÓLISE DE BOROHIDRETO PROMOVIDA PELOS NANOCATALISADORES DESTES TRABALHO (*) COMPARADOS COM OS DADOS DA LITERATURA.....	108
FIGURA 62 - VARIAÇÃO DO VOLUME MEDIDO NO TEMPO DE 30 MINUTOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NABH_4 PARA O FILME RGO/Ni.	111
FIGURA 63 - ESTUDO DE REUSO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. (A) RGO/Ni; (B) RGO/Ni(OH) ₂ ; (C) RGO1/Ag (D) RGO2/Ag. CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$	112
FIGURA 64 - AVALIAÇÃO DO REUSO DO RGO/Ni PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR MEIO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO POR MEIO DOS VALORES DE OP COM 10 USOS. CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$	113
FIGURA 65 - DRX DOS NANOCOMPÓSITOS EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO (A) RGO1/Ag (0H, 1H, 3H, 6H E 12H) E (B) RGO2/Ag (0H, 1H, 3H, 6H E 12H). CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$	113
FIGURA 66 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO1/Ag NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO	

DE SÓDIO (A) 0 H; (B) 1 H; (C) 3 H; (D) 6 H E (E) 12 H. CONDIÇÕES: T = 23 °C E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ MOL L}^{-1}$	114
FIGURA 67 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO_2/Ag NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO (A) 0 H; (B) 1 H; (C) 3 H; (D) 6 H E (E) 12H. T = 23 °C E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ MOL L}^{-1}$	115
FIGURA 68 - DRX DOS NANOCOMPÓSITOS (A) RGO/Ni E (B) $\text{RGO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. T = 23 °C E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ MOL L}^{-1}$	117
FIGURA 69 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME FINO $\text{RGO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO (A) 0H; (B)1H; (C) 3H; (D) 6H; (E) 12H.....	117
FIGURA 70 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME FINO RGO/Ni NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO(A) 0H; (B)1H; (C) 3H; (D) 6H; (E) 12H. T = 23 °C E $\text{NABH}_4 = 0,15 \text{ MOL L}^{-1}$	118
FIGURA 71 - CICLO DE CONVERSÃO ELETROQUÍMICA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO POR MEIO DA ELETRÓLISE DA ÁGUA.	120
FIGURA 72 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA REO COM OS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs^{-1} , ELETRÓLITO $\text{KOH } 1 \text{ MOL L}^{-1}$	122
FIGURA 73 - COMPARATIVO DOS $\text{H}_{0,2}$ ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS DESSE TRABALHO.	122
FIGURA 74 - GRÁFICO DE TAFEL DOS DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS NESSE TRABALHO.	124
FIGURA 75 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REO POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) $\text{RGONi}(\text{OH})_2$ E (B) RGONi . CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs^{-1} , ELETRÓLITO $\text{KOH } 1 \text{ MOL L}^{-1}$	125
FIGURA 76 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REO POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) RGO_1/Ag E (B) RGO_2/Ag . CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs^{-1} , ELETRÓLITO $\text{KOH } 1 \text{ MOL L}^{-1}$	126

FIGURA 77 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA REHCOMOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs ⁻¹ , ELETRÓLITO H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	126
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RESUMO DOS DIFERENTES PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE DO GO.	30
TABELA 2 - GO E GRAFITE COMO CARBOCATALISADORES EM DIFERENTES REAÇÕES.....	43
TABELA 3 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES FORMAS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO.	45
TABELA 4 - INFORMAÇÕES RELEVANTES DAS MEDIDAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E GOHD.	68
TABELA 5 - DESEMPENHO CATALÍTICO DOS NANOCATALISADORES COM O DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 MOL L ⁻¹ , PH 8,5, 23 °C, DEDNPP $6,26 \times 10^{-6}$ MOL L ⁻¹ , ÁREA DO FILME 7,5 CM ²	79
TABELA 6 - VALORES DE K_{OBS} PARA O REUSO DOS NANOCATALISADORES DESCRITOS NESSE TRABALHO.	85
TABELA 7 - ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DO PNP E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS.	93
TABELA 8 - LIMITE DE DETECÇÃO DO PNP PARA DIFERENTES TRABALHOS DA LITERATURA.	103
TABELA 9 - VALORES DO OP USANDO A EQ. 7 PARA OS NANOCATALISADORES AVALIADOS E OUTROS ESTUDOS RELATADOS, PARA HIDRÓLISE DE BOROHIDRETO.	110
TABELA 10 - MEDIÇÕES E PARÂMETROS CINÉTICOS DOS ELETROCATALISADORES PARA REO.	125

LISTA DE SIGLAS

API	1-(3-aminopropil)imidazol
BC/CB	Banda de condução
BV/VB	Banda de valência
CA	Cisteamina
CVD	Deposição química de vapor
DEDNPP	Dietil 2,4-dinitrofenil fosfato
DNP	2,4-dinitrofenol
DRX/XRD	Difratometria de raios X
EDC	N-(3-dimetilamonipropil)-N'-etilcarbodiimida
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FT/EF	Fator de Intensificação
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
GCC	Grupo de Catálise e Cinética
GO	Óxido de grafeno
GOHD	Óxido de Grafeno Funcionalizado com Hidroxilamina
GOIMZ	Óxido de Grafeno Funcionalizado com Imidazol
GOSH	Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina
GQM	Grupo de Química de Materiais
GrO	Óxido de grafite
HD	Hidroxilamina
ITO	Óxido De Índio Dopado Com Estanho
k_0	Constante de velocidade de primeira ordem para reação espontânea
k_{nao}	Constante de velocidade da reação na ausência do catalisador
k_{obs}	Constante de velocidade observada
L/L	Interfaces Líquido-Líquido
MET/TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV/SEM	Microscopia eletrônica de varredura

MRP	Taxa Máxima de Produção
NHS	N-hidroxisuccimida
NPs	Nanopartículas
NTC	Nanotubo de carbono
OF	Organofosforados
OP	Taxa de Produção
Paraoxon	Dimetil 4-nitrofenil fosfato
PNP	4-nitrofenol
REH	Reações de evolução de hidrogênio
REO	Reações de evolução de oxigênio
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO/Ni	Nanocomósito entre óxido de grafeno reduzido e níquel metálico
rGO/Ni(OH) ₂	Nanocomósito entre óxido de grafeno reduzido e hidróxido de níquel
rGO1/Ag	Nanocompósito entre óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de Ag produzidos a partir do GO
rGO2/Ag	Nanocompósito entre óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de prata produzidos a partir do rGO
rGOSHA _g	Nanocompósito entre óxido de grafeno reduzido funcionalizado com cisteamina e prata
RPM	Rotações por minuto
SERS	Espalhamento Raman Intensificado Pela Superfície
SERSTrate	Substrato comercial de nanobastões ouro para SERS
TGA	Análise termogravimétrica
VC/CV	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	25
1.1	NANOMATERIAIS DE CARBONO	25
1.1.1	<i>Síntese do grafeno</i>	<i>27</i>
1.1.2	<i>Óxido de Grafeno</i>	<i>29</i>
1.1.3	<i>Funcionalização do óxido de grafeno</i>	<i>31</i>
1.2	NANOCOMPÓSITOS	37
1.3	APLICAÇÕES DE NANOMATERIAIS EM CATÁLISE E DETECÇÃO.....	39
1.3.1	<i>Geração de H₂.....</i>	<i>44</i>
1.3.2	<i>Destruição e detecção de organofosforados</i>	<i>47</i>
1.4	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	53
1.5	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	54
1.5.1	<i>Objetivo geral</i>	<i>54</i>
1.5.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>54</i>
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
2.1	REAGENTES	56
2.2	OBTENÇÃO DA DISPERSÃO DE GO E RGO	56
2.2.1	SÍNTESE DO FILME FINO DE GOIMZ E GOHD.....	57
2.3	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE RGO E Ni.....	58
2.4	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE RGO E Ag	59
2.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	61
2.6	APLICAÇÕES.....	62
2.6.1	<i>Estudo Catalítico com Organofosforados</i>	<i>62</i>
2.6.2	<i>Sensor SERS para nitrofenóis e organofosforados</i>	<i>63</i>
2.6.3	<i>Estudo da produção de H₂ pela hidrólise do borohidreto.....</i>	<i>64</i>
2.6.4	<i>Eletrólise da água: reações de evolução de H₂ e O₂.....</i>	<i>65</i>
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS FUNCIONALIZADOS COVALENTEMENTE	66
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	71
3.3	NANOCATALISADORES PARA DESTRUIÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS	75
3.4	SENSOR SERS E DETECÇÃO DO PARAOXON	92

3.5	APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	104
3.5.1	GERAÇÃO DE H ₂ PELA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO	104
3.5.2	Geração eletroquímica de H ₂ e O ₂	120
4.	CONCLUSÕES	128
	REFERENCIAS	130
	APÊNDICE - TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES	155

1. INTRODUÇÃO

1.1 NANOMATERIAIS DE CARBONO

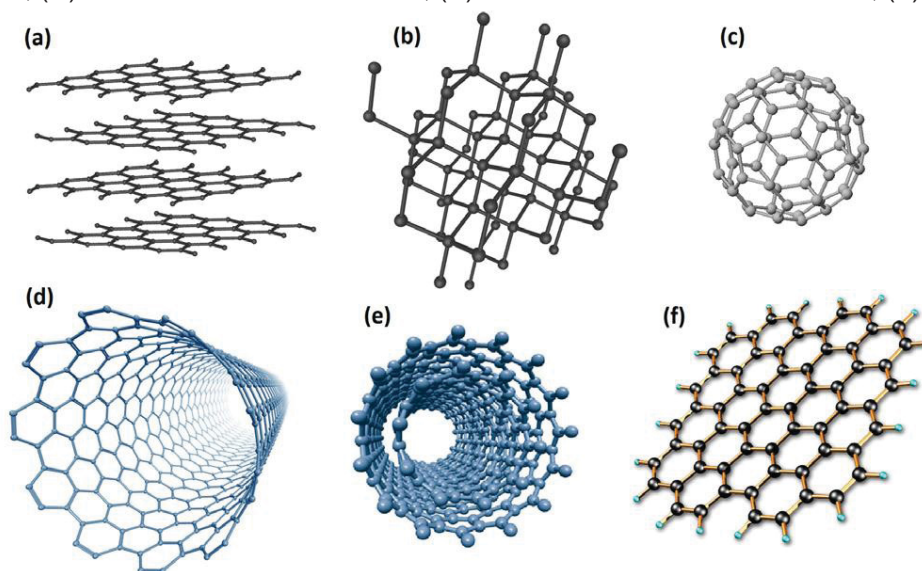
O carbono é tido hoje em dia como um dos elementos mais versáteis devido às suas diversas potencialidades e às diferentes formas alotrópicas que pode apresentar. A riqueza e a gama de aplicabilidade que ele apresenta já era de conhecimento dos químicos orgânicos, e atualmente também está muito difundida na química de materiais, devido à descoberta das nanoestruturas de carbono, destacando-se os nanotubos de carbono e o grafeno.

A FIGURA 1 ilustra algumas estruturas de carbono conhecidas, entre elas estão: grafite, fulereno, grafeno, nanotubo de carbono e o diamante. O grafite é uma das formas mais comuns e consiste na disposição lamelar de estruturas planares conhecidas como grafeno sendo mantidas coesas devido às atrações de van der Waals entre suas camadas (FIGURA 1(A)). O diamante é um sólido com estrutura cristalina 3D em um arranjo tetraédrico com átomos de carbono ligados entre si com hibridização sp^3 (FIGURA 1(B)). Os fulerenos são uma classe de nanomateriais de carbono cuja descoberta rendeu o prêmio Nobel de Química aos Professores Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley em 1996.^{1;2} Os nanotubos de carbono (NTC) são formados, teoricamente, a partir da folha de grafeno enrolada de forma concêntrica de tal forma que os sítios equivalentes da rede hexagonal coincidam. Os NTCs usualmente apresentam diâmetro de poucos angstroms a nanômetros e comprimento na escala de centímetros, podendo ser separados em dois grupos: os de paredes simples, (FIGURA 1(D)), e os de paredes múltiplas, (FIGURA 1(E)).

O grafeno (FIGURA 1(F)) é a forma alotropa de carbono isolada mais recente e consiste de uma estrutura planar (2D) formada por ligações com hibridização sp^2 em uma estrutura hexagonal semelhante a um favo de mel. O grafeno pode ser considerado como uma estrutura primordial para os demais alótropos, pois a partir dele pode-se, teoricamente, dar origem aos demais materiais por meio do empilhamento ou enrolamento. O grafeno até 2004 era tido como um produto termodinamicamente instável nas condições ambientes e por isso sua obtenção era considerada imprevista. No entanto, foi isolado e caracterizado pelos pesquisadores Novoselov e Geim em 2004 por meio de sucessivas etapas de *peeling* a partir do

grafite pirolítico.³ O isolamento do grafeno rendeu aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física de 2010.

FIGURA 1 - FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO. (A) GRAFITE; (B) DIAMANTE; (C) FULERENO; (D) NTC DE PAREDE SIMPLES; (E) NTC DE PAREDES MÚLTIPLAS; (F) GRAFENO.



FONTE: Zarbin e Oliveira (2013).²

O grafeno, como previamente comentado, é constituído de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 com fortes ligações σ no plano e orbitais moleculares perpendiculares, p_z , responsáveis pela condutividade eletrônica (conjugação π). O grafeno pode ser obtido desde a folha isolada, até materiais com duas, três, quatro, até dez folhas com propriedades eletrônicas diferentes para cada camada adicionada.² O empilhamento de folhas só é possível devido à presença dos orbitais p_z que aproximam uma folha da outra por atração de van der Waals.⁴

A estrutura bidimensional (2D) e as longas conjugações π conferem propriedades excepcionais ao grafeno, como por exemplo, elevadas: mobilidade eletrônica, condutividade térmica, resistência mecânica, além de os elétrons do grafeno se comportarem como partículas relativísticas de massa zero.⁵ Tais propriedades propiciam diversas aplicações, mas o uso ainda se encontra em patamares abaixo do esperado, devido à dificuldade de manipulação em dispersões estáveis.

Apesar de tamanha vantagem, materiais como o grafeno ainda não são utilizados em larga escala. A principal razão da letargia no uso industrial reside no fato de que o grafeno final obtido é ainda de baixa qualidade. Segundo Castro Neto e

colaboradores⁶ a grande maioria das empresas obtém hoje microplacas de grafite ao invés de grafeno, o que limita o uso. Portanto, o controle na síntese é um fator limitante para o desenvolvimento. Assim, novos métodos de síntese têm sido descritos na literatura que visam a obtenção de materiais com baixas quantidades de defeitos e pouco onerosos, como por exemplo: *peeling* do grafite com fita adesiva,³ deposição química em fase vapor ou CVD (*chemical vapor deposition*), crescimento epitaxial a partir de SiC, oxidação do óxido de grafite (método de Hummers) e a síntese química.⁷

1.1.1 Síntese do grafeno

O grafeno pode ser obtido por diversas rotas sintéticas. Há muito esforço por parte da comunidade científica para a produção de materiais por rotas sintéticas mais simples e mais baratas.

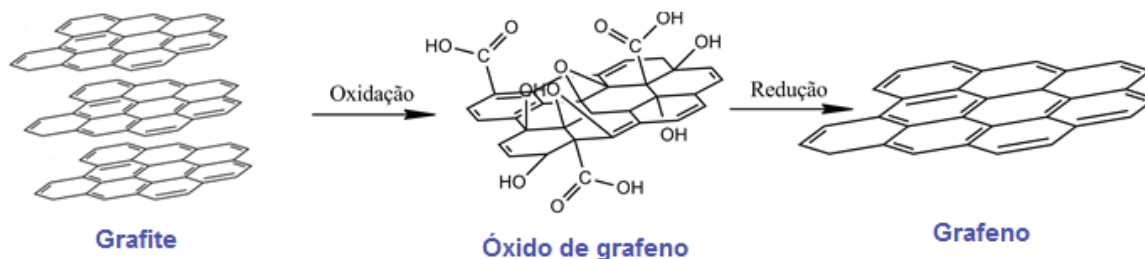
Um método relatado na literatura é a síntese por CVD. A técnica é semelhante à forma de produção de NTCs e consiste em produzir filmes por meio da pirólise de precursores de carbono sobre substratos metálicos. A metodologia consiste na utilização de tubos de quartzo como reatores posicionados horizontalmente dentro de fornos onde ocorre a pirólise, (700-850 °C), utilizando o argônio como gás de arraste. A técnica permite a obtenção de filmes policristalinos e com baixo número de defeitos, mas ainda não corresponde a uma técnica de produção em larga escala.⁸

O crescimento epitaxial a partir de SiC ocorre em temperaturas elevadas e depende da face do carbono utilizada. O método de síntese permite a obtenção de folhas de grafeno tão grandes quanto o tamanho do substrato. Porém, o material obtido apresenta regiões de diferentes espessuras, além de não ser possível a aplicação em larga escala.⁹

Dentre as rotas descritas, a que permite obtenção de materiais em maiores escalas é a oxidação do grafite. Como ilustrado na FIGURA 2, o método consiste em três etapas: 1) oxidação do grafite - inserindo grupos funcionais oxigenados entre as lamelas do material; 2) esfoliação mecânica - devido à maior distância interlamelar é possível realizar a esfoliação mecânica sem grandes energias obtendo assim o óxido de grafeno (GO); 3) óxido de grafeno reduzido (rGO) - as camadas esfoliadas são reduzidas a grafeno através de tratamento químico/térmico, por meio de agentes redutores como hidrazina ou borohidreto de sódio. O método descrito é amplamente

utilizado, mas leva a um material final defeituoso (comparado ao grafeno obtido por outros métodos), devido aos grupos funcionais remanescentes.^{10; 11; 12}

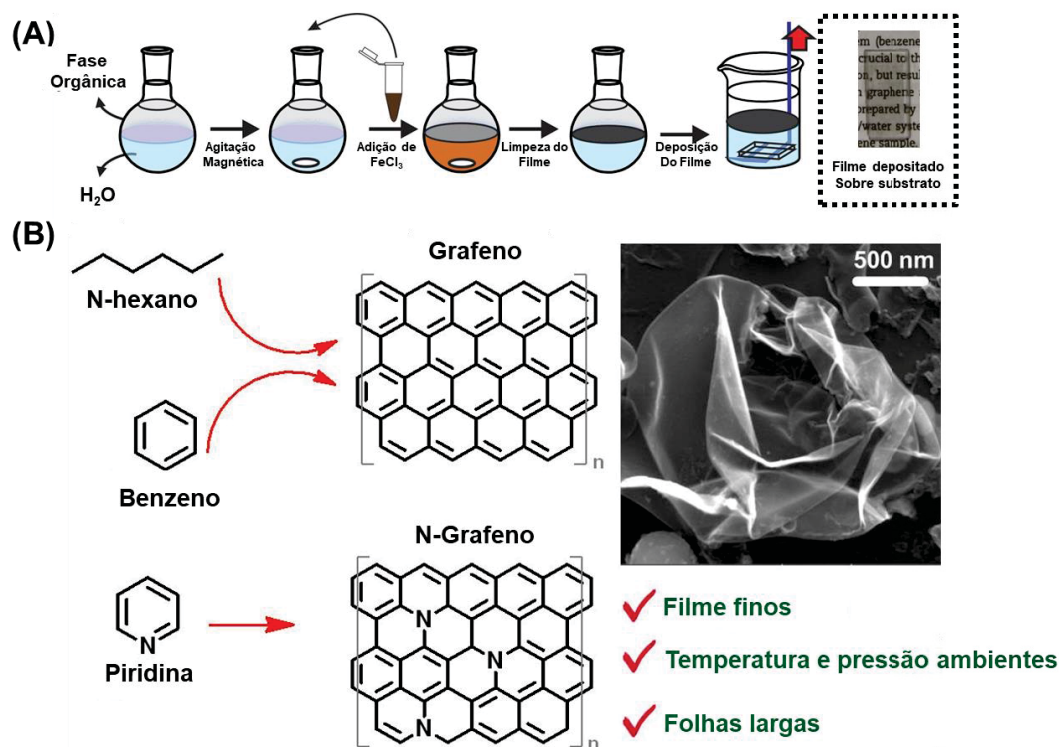
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MÉTODO DE SÍNTESE DE rGO POR MEIO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE (MÉTODO HUMMERS).



FONTE: O autor (2019).

Recentemente, uma nova possibilidade de síntese de grafeno foi desenvolvida no Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR^{13,7}. A rota consiste em empregar precursores extremamente simples como o benzeno e até mesmo o *n*-hexano em uma reação heterogênea entre o precursor orgânico e cloreto de ferro sólido e anidro, onde, por meio de adições sucessivas de FeCl_3 em um sistema bifásico contendo benzeno (ou *n*-hexano) e água, foi possível obter um filme fino de grafeno de alta qualidade estrutural na interface L/L em condições ambientes (FIGURA 3(A)). Baseado nessa metodologia também foi demonstrada a obtenção do grafeno dopado pela simples alteração do sistema interfacial substituindo o benzeno ou *n*-hexano por piridina.¹⁴ Além das características descritas, a rota desenvolvida no grupo tem como grande vantagem as grandes folhas formadas, sendo as maiores até hoje reportadas por um método de síntese química (FIGURA 3(B)).

FIGURA 3 - (A) METODOLOGIA DE SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO COM ADIÇÕES SUCESSIVAS DE FeCl_3 ; (B) DIFERENTES MATERIAIS FORMADOS A PARTIR DA METODOLOGIA DESCRITA.



FONTE: Adaptado de Lopes e colaboradores (2018).⁷

1.1.2 Óxido de Grafeno

Dentre as diferentes formas de grafeno, será dado destaque nesse trabalho ao GO. O material é composto por uma folha bidimensional de grafeno contendo aleatoriamente heteroátomos em sua estrutura e grupos oxigenados (hidroxilas, epóxi, carbonila e carboxilas). O GO, mesmo com a presença de diferentes defeitos em sua estrutura, apresenta excelentes propriedades, como por exemplo: boa transmitância óptica ($\sim 97,7\%$), elevada área superficial (teoricamente $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a monocamada), módulo de Yang ($\sim 1,0 \text{ TPa}$) e boa condutividade térmica e elétrica.¹⁵

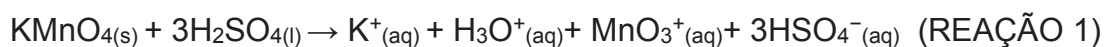
A composição e estrutura do GO variam conforme o método de oxidação que é utilizado. Há pelo menos 5 modos diferentes para realizar a síntese do GO: Brodie, Hofmann, Hummers, Tour e Staudenmaier, conforme ilustrado na TABELA 1. Nota-se que os materiais finais podem apresentar diferentes razões C/O com a simples modificação do meio reacional, o que possibilita um controle do material final do GO permitindo a obtenção de materiais com diferentes níveis de oxidação. Esse controle estrutural é de suma importância para modular o GO final e assim designar um composto otimizado para aplicações específicas.

TABELA 1 - RESUMO DOS DIFERENTES PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE DO GO.

Método	Oxidante	Meio Reacional	Razão C-O	Resistência de troca de carga (R _{ct})
Hofmann	KClO ₃	HNO ₃	1,15	1,68
Staudenmaier ¹⁶	KClO ₃	HNO ₃ fumegante	1,17	1,74
Brodie ¹⁷	KClO ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	--	--
Hummers ¹²	KMnO ₄ + NaNO ₃	H ₂ SO ₄	0,84	1,98
Tour ¹⁸	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0,85	2,15

FONTE: Adaptado de Dreyer e colaboradores (2014).¹⁹

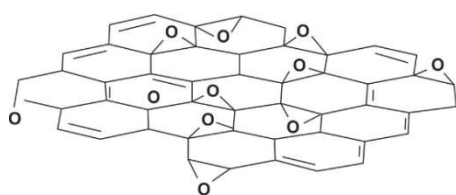
O método mais utilizado é o de Hummers sendo basicamente constituído no meio reacional na combinação do H₂SO₄, KMnO₄ e NaNO₃. Essas espécies quando em contato dão origem ao heptóxido de dimanganês (REAÇÃO 1 e 2) que é um composto de elevada reatividade.²⁰ Esse é o composto responsável pela oxidação do grafite e de enorme importância na estrutura final do GO.



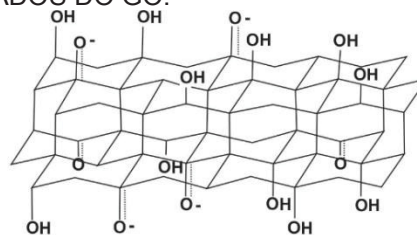
As estruturas do GO apresentam um papel fundamental nas mais diferentes aplicabilidades que o material pode apresentar. Essa questão não é recente e teve seu estudo iniciado em 1939 por Hoffman²¹ no qual considerava o óxido de grafite como uma estrutura basal simples com somente grupos epóxi e formula C₂O. Ruess²² foi o primeiro a propor uma mudança em 1946 nesse modelo com a incorporação dos grupos hidroxila e, além disso, propôs uma estrutura “amassada” com o oxigênio do éter fazendo uma conexão com os carbonos 1 e 3 da estrutura de um cicloexeno. Em 1969 Scholz e Boehm²³ removeram todos os grupos éteres e epóxidos e substituíram por grupos de ácido carboxílico e hidroxila. Um modelo diferente em seguida foi proposto por Nakajima-Matsuo²⁴ em 1988 no qual duas camadas de GO eram ligadas por uma ligação covalente entre dois carbonos de diferentes camadas. O modelo proposto por Zsabo e Dakeny incorporou características de Ruess e de Sholz-Boehm. Todos esses modelos ajudaram na concepção do modelo mais aceito hoje em dia pela comunidade científica, descrito por Lerf-Klinowski^{25; 26} que com base em caracterizações por espectroscopia por ressonância magnética (RMN) descreveram

o GO em duas regiões: 1) levemente funcionalizada com predominância de carbono sp^2 (estrutura similar à do grafeno) e 2) regiões mais funcionalizadas com predominância de carbono sp^3 . Grupos epóxidos (1,2) e hidroxilas estão presentes na estrutura basal em pequenas ilhas, e nas bordas há predominância dos grupos carbonila, carboxila e cetonas.^{19; 27; 28; 29} Todas essas hipóteses de estrutura do GO seguem ilustradas na FIGURA 4.

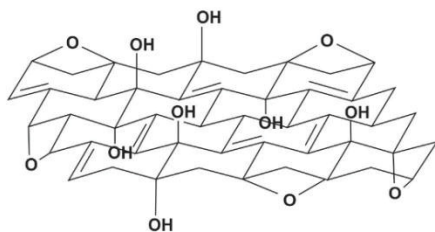
FIGURA 4 - DIFERENTES PROPOSTAS DA ESTRUTURAL BASAL E DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS OXIGENADOS DO GO.



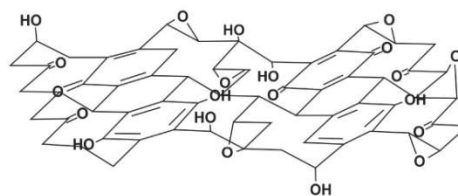
Hoffmann



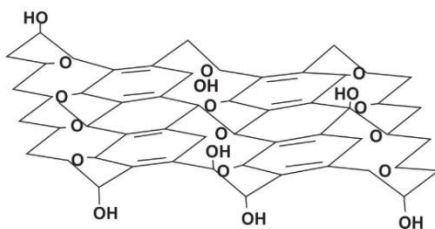
Nakajima-Matsuo



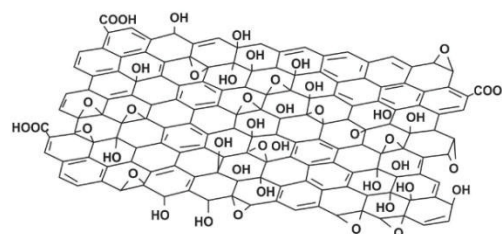
Ruess



Zsabo-Dakeny



Scholz-Boehm



Lerf-Klinowski

FONTE: Adaptado de Chen e colaboradores (2012).²⁷

1.1.3 Funcionalização do óxido de grafeno

A funcionalização do GO é hoje amplamente estudada devido a presença de uma superfície contendo oxigênio que aumenta a reatividade se comparada ao grafeno, razão pela qual o torna uma excelente opção para modificações estruturais. A funcionalização química é tida como uma ferramenta promissora para diferentes aplicações, pois por meio dela é possível modular propriedades através da incorporação de moléculas/grupos específicos, modificações que agregam novas

funcionalidades ao GO, por exemplo: tratamento de água, catálise, adsorção, lubrificantes, tintas, entre outros.^{30; 31}

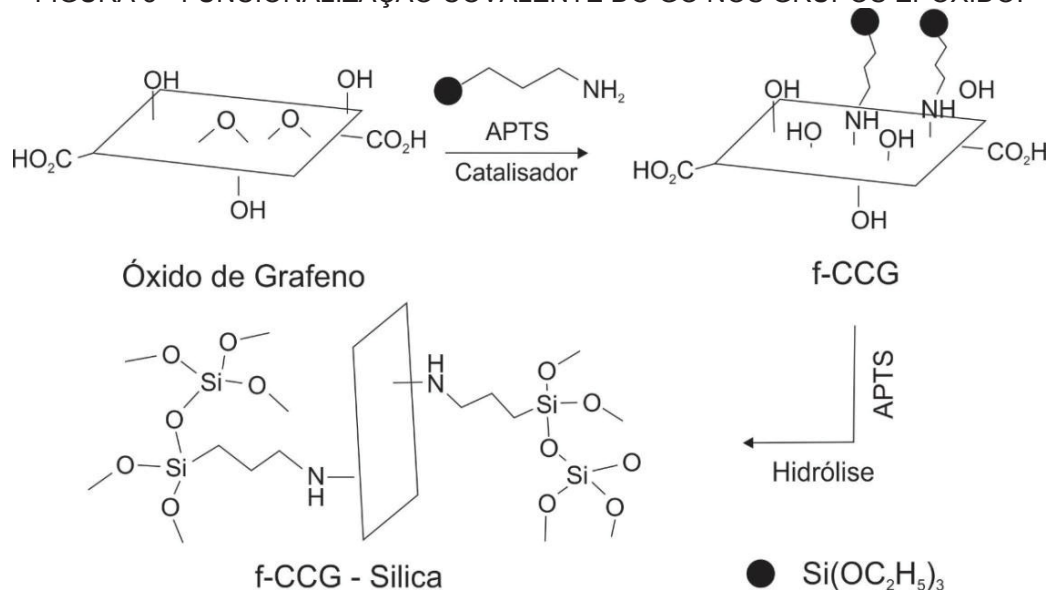
A funcionalização pode ocorrer de duas formas: 1) funcionalização covalente - modificação estrutural do carbono ou dos grupos oxigenados presentes na superfície do GO, alterando a configuração eletrônica local e formando uma ligação covalente entre o grupo e o GO; 2) funcionalização não covalente - ocorre por neutralizações das forças de van der Waals e interações eletrostáticas da adsorção de moléculas na superfície do grafeno como surfactantes, peptídeos, ácidos nucleicos, entre outros. O método ocorre pela interação física preservando assim as propriedades eletrônicas e a aromaticidade do grafeno.

1.1.3.1 Funcionalização Covalente

A funcionalização covalente como descrita acima pode ser realizada por meio de ligações covalentes no carbono do grafeno e também pela formação de ligações nos grupos oxigenados como hidroxila, epóxi, diol, cetona e ácido carboxílico que oferecem sítios ativos para modificações. A funcionalização no plano basal do grafeno usualmente é descrita por meio de três métodos: cicloadição, adição de radicais livres e halogenação/fluoração.^{32; 33} Há alguns trabalhos reportados na literatura que utilizam o método brando para funcionalização direta no grafeno. A grande vantagem desses modos de modificação consiste no controle do *band gap* do grafeno. Porém, as reações ocasionam uma quebra da aromaticidade do grafeno, aumento expressivo dos defeitos e diminuição da condutividade. Além dos problemas estruturais do grafeno, o método não possibilita o escalonamento a uma planta industrial e nem uma relação quantidade/qualidade condizente com a viabilidade de aplicação.

As reações de funcionalização covalente podem ser separadas de acordo com os grupos funcionais: epóxido, hidroxilas e ácido carboxílico.^{30; 34; 35; 36; 37; 38; 39} Os grupos epóxido, como discutido, estão presentes na estrutura basal do GO e sua funcionalização ocorre com a abertura do anel em diferentes condições experimentais. A reação mais comumente descrita ocorre com o ataque nucleófilo no carbono α por uma amina (aromática ou alifática), aminoácidos e biomoléculas. Na FIGURA 5 está ilustrado um exemplo de reação de funcionalização no grupo epóxido do GO utilizando o (3-aminopropil) trietoxisilano (APTS), o qual atua como um nucleófilo realizando um ataque S_N2 .

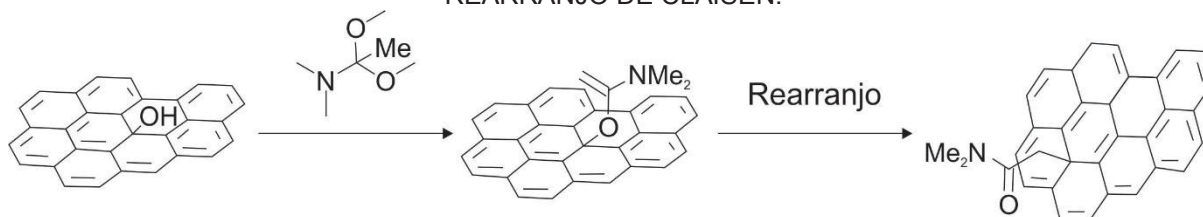
FIGURA 5 - FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DO GO NOS GRUPOS EPÓXIDO.



FONTE: Adaptado de Dreyer e colaboradores (2010).²⁸

A funcionalização do GO nas hidroxilas e nas carboxilas acontece de maneira similar, pois ambas podem ser realizadas com o carbodiimida.⁴⁰ A hidroxila atua como um nucleófilo e condensa com um ácido carboxílico. Além desse método de funcionalização da hidroxila relatado há outro no qual utiliza o N,N-dimetil-N-dodecilamina (DMDA) para formar uma ligação C-C devido a um rearranjo de Claisen,¹⁹ o que pode ser interessante devido à maior estabilidade da ligação, favorecendo a utilização do material para outras rotas reacionais, conforme ilustrado na FIGURA 6.

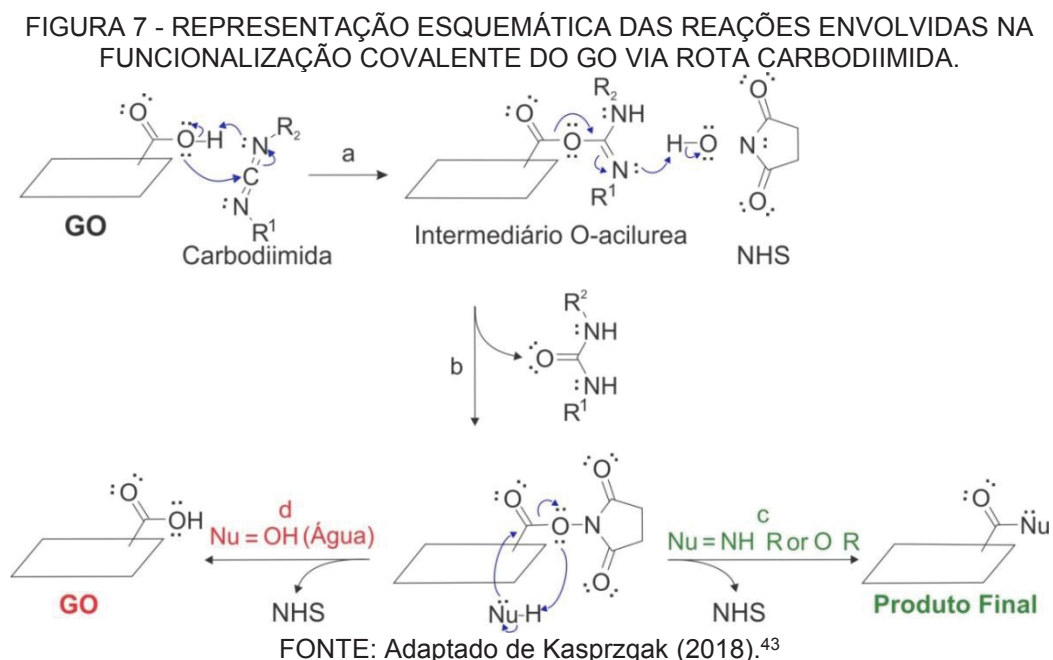
FIGURA 6 - FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE NO GRUPO HIDROXILA SEGUIDA DO REARRANJO DE CLAISEN.



FONTE: Adaptado de Dreyer e colaboradores (2014).¹⁹

Por fim, tem-se a funcionalização no grupo ácido carboxílico levando a ligações amídicas que pode ocorrer pelas rotas: 1) o método via SOCl_2 ,⁴¹ 2) condensação com isocianato³⁴ e 3) via carbodiimida.⁴² A primeira é geralmente realizada por meio da obtenção de uma dispersão de GO em Tetraidrofurano (THF) em refluxo com SOCl_2 seguida da adição do grupo desejado. A rota 2 *via* condensação

com isocianato é descrita pela utilização do GO seco que é adicionado na Dimetilformamida (DMF) e sob condições específicas de atmosfera de N₂ para assim adicionar o isocianato de interesse e depois de 24 h é necessário um tratamento do produto final em solução de diclorometano. A rota 3 (FIGURA 7) é a empregada nesse trabalho, em que utiliza os ácidos carboxílicos para ancorar uma molécula de interesse. Primeiramente, deve ser realizada a ativação da carboxila, pois é de conhecimento que a reatividade do grupo não é muito alta na forma inicial. Nesse sentido, pode ser adicionado 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) ou N, N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), como comumente relatado na literatura. A reação do GO com EDC (meio aquoso) ou DCC (meio orgânico) resulta no intermediário O-acilurea que é eletrofílico, bom grupo de saída e bastante reativo com aminas (FIGURA 7A). Entretanto o intermediário é também reativo com a água o que pode ocasionar na recomposição da estrutura do GO. A fim de aumentar o rendimento, é adicionado N-hidroxissuccinamida (NHS) ou 4-dimetilaminopiridina (DMAP), formando um éster mais estável que o primeiro favorecendo a reação de formação dos materiais funcionalizados.⁴³



1.1.3.2 Funcionalização não covalente

A funcionalização covalente como pôde ser vista se mostra uma poderosa ferramenta, entretanto todos os procedimentos descritos são laboriosos a fim de

contornar a superfície inerte do grafeno. A fim de modificar o grafeno com materiais orgânicos/inorgânicos sem afetar as propriedades do grafeno, a funcionalização não covalente surge como alternativa. A técnica não é recente em materiais de carbono tendo início com sua utilização nos NTCs.^{44; 45} O grafeno desempenha um papel importante nesse sentido devido à característica intrínseca do material em apresentar uma rede de conjugação π e também pela presença de grupos oxigenados como no GO. Devido à presença dessas estruturas (FIGURA 8), o grafeno se torna um ótimo candidato para substrato em modificações não covalentes. A funcionalização nesse caso pode ser realizada com algumas variações de interações, entre elas: interação π - π , cátion- π , ânion- π e ligação de H- π .

FIGURA 8 - RESUMO DAS DIFERENTES REGIÕES DO GRAFENO COM AS POSSÍVEIS INTERAÇÕES NÃO COVALENTES.



FONTE: Adaptado de Zhao e Colaboradores (2019).⁴⁶

A interação π - π é bastante intrigante pois devido à presença dessa força no grafeno a interação com materiais que possuam também essa característica permite a obtenção de diferentes funcionalidades. Alguns dos materiais geralmente utilizados para favorecer essa força são: borazina, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros. O sucesso dessa interação é atribuído primeiramente à existência de sistemas π em ambos os materiais e à geometria de interação favorável à sobreposição dos orbitais. Sabendo a geometria planar do grafeno, pequenas moléculas aromáticas tendem a ter uma interação favorável. É importante salientar que as características finais estão correlacionadas com as moléculas isoladas. Por exemplo, moléculas com

nuvens eletrônicas ricas em elétron ao se aproximarem tendem a permanecer próximas, devido a forças de dispersão, entretanto quando se aproxima uma nuvem rica em elétron e outra deficiente as forças normalmente são resultado de indução.^{32;}

⁴⁷ Essa possibilidade de manipular moléculas com nuvens eletrônicas diferentes pode permitir novas propriedades como já apresentado, onde a interação π - π altera as características eletrônicas do grafeno junto com um aumento da eficiência na transferência eletrônica.⁴⁸ Assim, a utilização de funcionalização não covalente por interação π - π abre uma linha de pesquisa promissora com uma modulação fina das propriedades do grafeno para aplicação em diversos sistemas.

As interações de ligação de H- π são descritas por meio da interação entre um hidrogênio de uma espécie e o grafeno. Por utilizar a estrutura basal do grafeno com moléculas polares, essa interação é dependente de modificações na estrutura do grafeno. A estrutura do rGO que é mais semelhante à estrutura do grafeno na aromaticidade apresenta poucas regiões hidrofílicas, diferentemente do GO que apresenta grupos oxigenados que podem participar de ligações de hidrogênio com regiões semelhantes de outras moléculas. Esse tipo de interação é bastante utilizada para a formação de dispersões tanto em sistemas aquosos como em sistemas orgânicos.³²

A interação cátion- π é ocasionada por uma combinação de forças eletroestáticas e de indução. A compreensão de tal força é diretamente correlacionada com a origem do cátion, pois cátions metálicos e orgânicos apresentam comportamentos diferentes em relação à estabilização do grafeno e, conseqüentemente, mudanças também na força de indução. A estabilização de cátions orgânicos apresenta uma resposta menor, isso provavelmente ligado a uma mudança na polarizabilidade.⁴⁹

A interação ânion- π é a que de certa forma gera maior dúvida, pois como pode uma rede de orbital π rica em elétrons atrair um ânion? O estudo dessa interação teve início com Yoon e colaboradores,⁵⁰ no qual comprovaram que pode existir essa interação desde que a força de indução seja maior e que assim compensem a força de repulsão eletrostática.

1.2 NANOCOMPÓSITOS

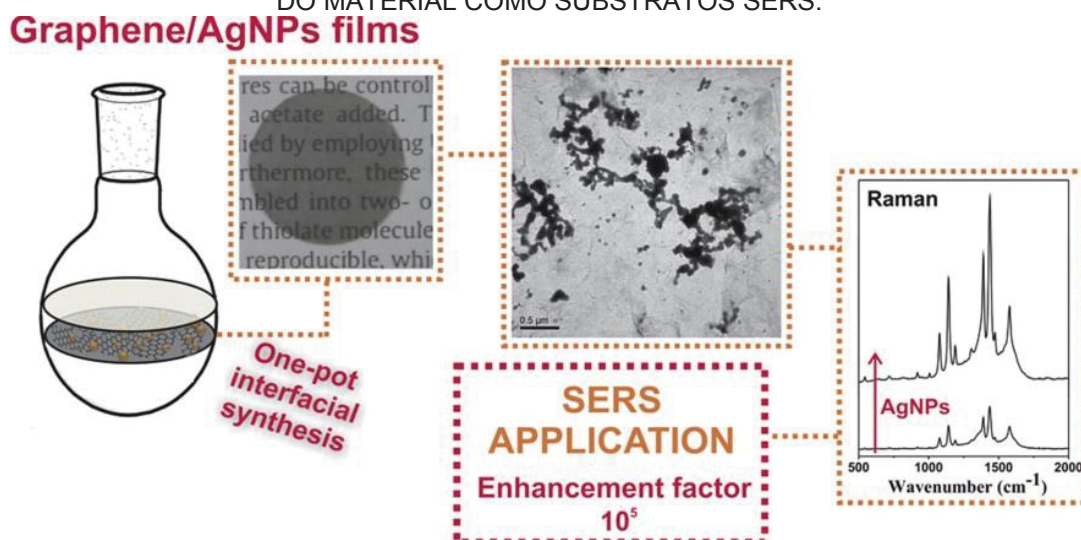
Os compósitos são formados por combinações de materiais podendo ser: inorgânico-inorgânico, orgânico-inorgânico e orgânico-orgânico, e quando juntos, surgem propriedades não encontradas nos materiais isolados, como por exemplo: propriedades catalíticas, eletrônicas, térmicas, condutoras e magnéticas. Importante salientar que o aprimoramento de uma ou mais dessas propriedades não acarreta no demérito de outras características do material.⁵¹ As razões para tais aperfeiçoamentos ainda não estão totalmente esclarecidas, mas acredita-se na correlação com as forças eletrostáticas ou efeitos de confinamento. Quando um dos componentes se apresenta em escala nanométrica, o material é então denominado nanocompósito.² Dentre os diferentes tipos possíveis de nanocompósitos, o formado a partir de grafeno e nanopartículas metálicas (NPs) tem sido objeto de muito estudo, devido às características excepcionais do grafeno: De fato, quando combinado com as NPs, características únicas aprimoradas podem ser alcançadas. Nesse contexto, novas aplicações dos materiais podem ser obtidas com propriedades que se beneficiem do sinergismo dos materiais onde propriedades ópticas,⁵² mecânicas,⁵³ e elétricas podem ser moduladas por meio da síntese dos nanocompósitos.⁵⁴

As propriedades desses nanocompósitos dependem da interação entre os componentes, distribuição e tamanho das NPs sobre as folhas de grafeno e de defeitos na estrutura do GO/rGO, o que pode ser modulado pelas condições de síntese.⁵⁵ Uma estratégia de síntese dos nanocompósitos com NPs é atualmente explorada na superfície do GO, pois a presença dos grupos oxigenados pode auxiliar na síntese atuando como sítios de nucleação, aprimorando o controle do tamanho, morfologia e distribuição das NPs.³⁸ Ou ainda, a funcionalização covalente do GO com grupos funcionais específicos (e.g. tiol⁵⁶) pode favorecer o controle do tamanho/forma das NPs. A formação desses novos materiais possibilitou aplicações em diversas áreas, como por exemplo: catálise,⁵⁷ espalhamento Raman intensificado pela superfície (SERS),⁵⁸ sensores eletroquímicos,⁵⁹ sensores para gases⁶⁰ e bactericidas.⁶¹

Trabalhos recentes do GQM destacam novos métodos de síntese de nanocompósitos derivados de grafeno com NPs de prata e níquel (hidróxido de níquel e níquel metálico) por interação não-covalente. O primeiro descreve a síntese de Ag-NPs por meio da reação interfacial (L/L) em uma única etapa. Esse método consiste

na formação da interface L/L entre tolueno e água, seguida da adição do precursor (AgNO_3) e síntese por meio da adição do borohidreto de sódio ao sistema. A interface L/L nessa rota tem importante papel tanto como meio reacional e também na estabilização do nanocompósito, impedindo assim a precipitação do material sem a necessidade da utilização de agentes estabilizadores. Neste trabalho, é descrito dois modos diferentes de síntese alterando os precursores de carbono entre o GO e rGO. A diferença entre eles consiste na fase em que os materiais estavam dispersos, o GO na fase aquosa e o rGO na fase orgânica. O material final foi comprovado ter efeito SERS para a molécula do 4-ATP (4-aminotiolfenol), conforme ilustrado na FIGURA 9.

FIGURA 9 - ESQUEMA ILUSTRATIVO E IMAGEM DE MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE RGO E AG E ESPECTROS RAMAN DA APLICAÇÃO DO MATERIAL COMO SUBSTRATOS SERS.



FONTE: Mehl e colaboradores (2015).⁶²

No caso dos compósitos com Ni, utilizou-se o método poliol, no qual o material é obtido em uma única etapa na forma de pó. O nanocompósito de grafeno com hidróxido de níquel ($\text{rGO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$) ou níquel metálico (rGO/Ni) é formado em função da temperatura de síntese com os precursores dispersos em etilenoglicol, o qual atua como solvente, agente redutor e estabilizante das nanopartículas.⁶³ Durante a síntese são utilizadas duas temperaturas diferentes: 198 °C e 190 °C. A primeira favorece a formação de aldeídos a partir do etilenoglicol, os quais são os responsáveis pela redução dos íons metálicos. Já na segunda, o processo de hidrólise dos íons acetato é favorecido, gerando OH^- , levando à formação do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

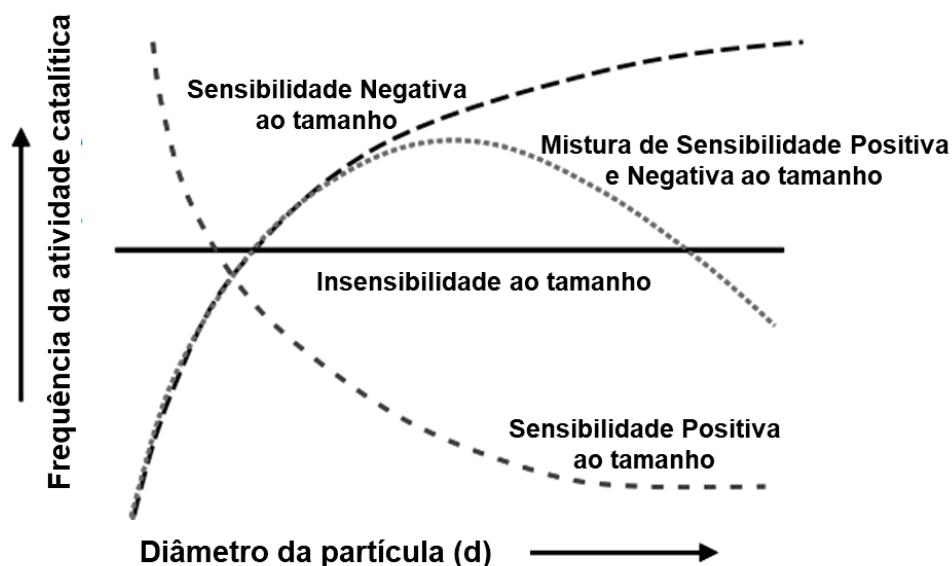
Em ambos os métodos (Ag e Ni), os nanocompósitos são obtidos com elevado controle de tamanho das NPs. O maior diferencial dessas duas técnicas é que ambos

os materiais podem ser processados como filmes finos pela rota desenvolvida conforme descrito previamente, possibilitando assim aplicação direta dos materiais, por exemplo, para geração de H₂.

1.3 APLICAÇÕES DE NANOMATERIAIS EM CATÁLISE E DETECÇÃO

A catálise é descrita pelo aumento da velocidade de reação, ocasionado pela adição de um catalisador. Esse fenômeno é possível devido ao mecanismo de atuação do catalisador que possibilita uma nova rota da reação, diminuindo assim a energia de ativação (E_a). Além disso, apresenta como característica ser reutilizável, devendo ser regenerado ao final da reação.⁶⁴ A relação entre nanotecnologia e catálise teve início em 1966 com Boudart ao questionar a relação do tamanho dos materiais (d) e a atividade catalítica dos mesmos. Somorjai foi um dos primeiros a correlacionar ambas as propriedades, conforme ilustrado na FIGURA 10. A relação estipulada indica 4 diferentes comportamentos entre a Frequência da Atividade Catalítica (TOF) e o tamanho da partícula: 1) Insensibilidade ao tamanho reações que não sofrem alteração do TOF com o (d); 2) Sensibilidade negativa, indicando que o TOF aumenta com o (d); 3) Sensibilidade positiva, TOF inversamente proporcional ao (d); 4) Mistura de sensibilidade positiva e negativa.

FIGURA 10 - DIFERENTES CLASSES DE SENSIBILIDADE AO TAMANHO. RELAÇÕES ENTRE O TAMANHO DAS NPS COM A FREQUÊNCIA DA ATIVIDADE CATALÍTICA (TOF). (-----) SENSIBILIDADE NEGATIVA AO TAMANHO; (- - - -) SENSIBILIDADE POSITIVA AO TAMANHO; (.....) MISTURA DE SENSIBILIDADE NEGATIVA E POSITIVA.



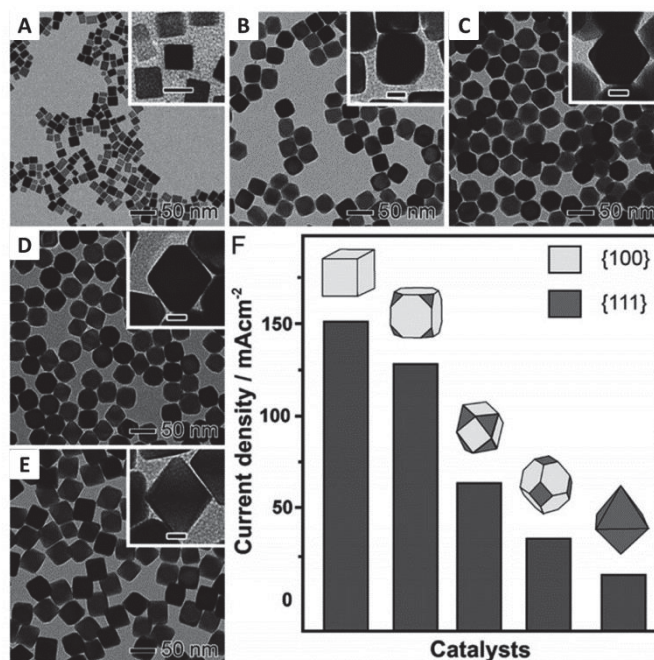
FONTE: Adaptado de Serp e Philippot (2012).⁶⁵

Assim, é possível definir o nanocatalisador como uma espécie química que apresenta uma das dimensões na nanoescala ou menor e que apresenta um perfil de sensibilidade positiva ao tamanho frente a alguma reação. Os nanocatalisadores surgem como uma ponte entre a catálise homogênea e a heterogênea, angariando as vantagens de ambos os métodos com alta atividade e seletividade catalítica, além do aumento expressivo da área superficial e a exposição de faces mais reativas, e também eliminando os problemas de separação (catálise homogênea) e de transporte de massa (catálise heterogênea).⁶⁵

A utilização de nanocatalisadores tem como primeira notícia em 1941 por Rampino e Nord⁶⁶ na reação de hidrogenação de óleos. Outros trabalhos surgiram nos anos seguintes, como, por exemplo, o trabalho de 1970, onde Parravano utilizou nanopartículas de Au nas reações de conversão CO-CO₂ e benzeno-ciclohexano.⁶⁷ Porém, foi com os estudos de Haruta que ocorreu um avanço real e notável na utilização de nanocatalisadores, sendo o primeiro a quebrar o paradigma de o ouro ser um material inerte, pois no trabalho foi confirmado que AuNPs com tamanho inferior a 10 nm catalisava a oxidação de CO por O₂ a baixas temperaturas.^{68; 69}

Além da correlação de tamanho e atividade, outra dependência de importância é a forma das NPs. Camargo e col.⁷⁰ comprovaram essa dependência com as NPs de Pd na eletrooxidação do ácido fórmico (FIGURA 11). Os autores comprovaram a dependência da corrente elétrica com as diferentes faces expostas, cada forma apresenta uma diferente reatividade atribuída às diferentes faces (100) e (111), sendo a primeira a mais reativa.

FIGURA 11 - EFEITO DA FORMA DAS NPS E DA REATIVIDADE FRENTE A ELETROOXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO. E IMAGENS DE MET CORRELACIONANDO AS DIFERENTES ESTRUTURAS COM AUMENTO DA RAZÃO DE EXPOSIÇÃO DAS FACES (111) E (100). A MÁXIMA CORRENTE OBTIDA NA IMAGEM (F) CORRESPONDE A IMAGEM DE MET DA AMOSTRA (E).



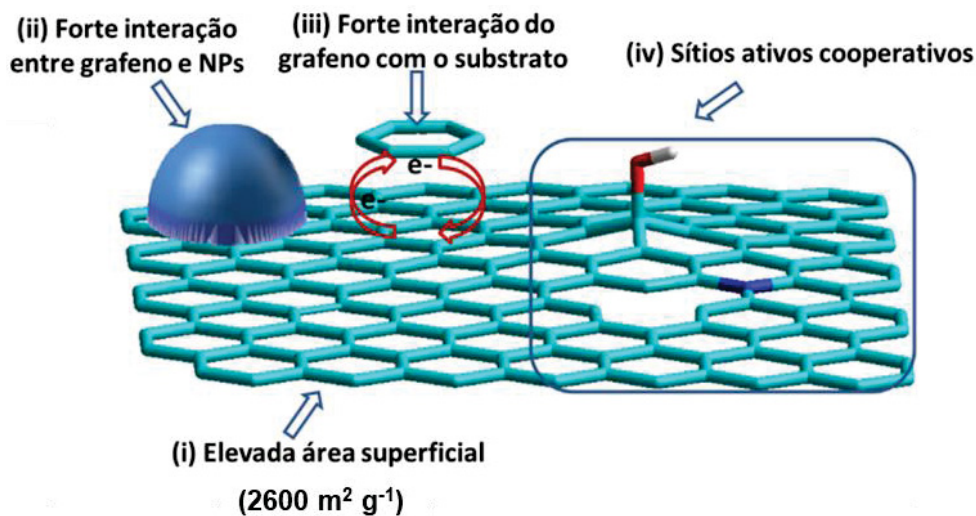
FONTE: Camargo e colaboradores (2019).⁷⁰

Os nanocatalisadores podem ser divididos em duas classes em relação ao método de preparação: suportados e não suportados. Um nanocatalisador suportado é aquele que a fase ativa está dispersa num suporte inerte, em geral, sílica ou alumina; ou ainda o suporte pode constituir uma segunda fase ativa. Catalisadores não suportados são formados por uma única fase ativa, em geral, óxidos de metais de transição. Os nanocatalisadores não suportados geralmente são formados por óxidos ou nanopartículas metálicas, entretanto uma nova forma de catálise tem sido reportada na qual o próprio grafeno apresenta resposta catalítica frente a distintas reações. Além de sua atuação como suporte ele pode atuar como catalisador direto, devido à presença de inúmeros defeitos e grupos funcionais presentes em sua estrutura. A esse fenômeno é intitulado carbocatálise, definido quando o material é formado majoritariamente por carbono e apresenta atividade catalítica. Esse tema não é recente, sendo que há relatos na década de 1990 com a utilização do carvão ativado para a reação de decomposição do NO_x ou oxidação de poluentes,⁷¹ dessulfurização de ar e combustíveis,⁷² decomposição do H₂O₂⁷³ e desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.⁷⁴

Nesse contexto, os nanomateriais de carbono são amplamente avaliados, devido à elevada estabilidade térmica, fácil recuperação e reutilização. Em particular,

há um grande interesse na utilização do grafeno como suporte (FIGURA 12) para diferentes reações, o que pode ser devido à: (i) elevada área superficial, o que favorece o maior número de sítios ativos e também facilita a adsorção de moléculas; (ii) forte interação metal e grafeno, devido à sobreposição dos orbitais π e d ; (iii) modificação da densidade eletrônica das moléculas (reagentes ou intermediários), por meio da retirada ou doação de elétrons; (iv) presença de outros grupos funcionais na estrutura do grafeno que podem influenciar na catálise e na cinética dos materiais. Há outros fatores que também devem ser levados em consideração como a elevada estabilidade mecânica, o que é altamente desejado para suporte em diversas reações; grande condutibilidade térmica, que favorece a difusão do calor gerado em reações exotérmicas; elevada condutividade elétrica, o que o torna uma excelente opção para reações de eletrocatalise.^{54; 75; 76; 77; 78}

FIGURA 12 - RESUMO DE POSSÍVEIS EFEITOS E CONTRIBUIÇÃO DO GRAFENO COMO SUPORTE PARA CATALISADORES.



FONTE: Adaptado de Navalon e colaboradores (2016).⁷⁵

O GO por apresentar os grupos funcionais presentes em sua estrutura oriundos da oxidação possibilita a exploração em diferentes reações como nanocatalisador. Os sítios catalíticos do GO estão na maioria dos casos associados a defeitos em sua estrutura, corroborado pelo pequeno número de publicações no qual tratam o grafeno de elevada qualidade como catalisador, contrastando com exemplos de rGO (grafeno de baixa qualidade estrutural) que são utilizados como carbocatalisadores. A natureza ácida do GO (pKa 3-4 em água) tem sido utilizada para reações de Friedel-Crafts, adição de Aza-Michael, polimerização e adição de cetonas

insaturadas em indol, conversão de polissacarídeos, entre outras. O caráter oxidativo dos grupos funcionais no GO permite a atuação de maneira bastante efetiva e seletiva, sendo utilizado nas reações de oxidação de álcoois, tióis, aminas, alcanos, entre outras. Esse leque variável de atuação do GO não é facilmente encontrado em outros catalisadores homogêneos nem nanocatalisadores. Alguns empecilhos estão presentes na utilização do GO como nanocatalisadores, como a falta de seletividade e seu reuso, mas ainda assim não desestimulam o estudo do material. Importante salientar que essa variedade de reações não é encontrada no material de origem, o grafite (TABELA 2).

TABELA 2 - GO E GRAFITE COMO CARBOCATALISADORES EM DIFERENTES REAÇÕES.

	Reações	Substrato	“Espécie” Ativa	Ref.
Grafite	Friedel-Crafts	Haletos de ácidos	Sistema π	79
	Friedel-Crafts	Haletos de ácidos	Sistema π	80
	Oxidação	4-clorofenol	Sistema π	81
	Redução	Nitrobenzeno	Sistema π	82
	Cicloadição	Citronelal	Condutividade Térmica	83
	Cicloadição	Antraceno	Condutividade Térmica	84
GO	Friedel-Crafts	Alcinos	Grupos Ácidos	85
	Adição Aza-Michael	Aminas	Grupos Ácidos	86
	Polimerização	Lactonas Cíclicas, Lactama ou álcool	Grupos Ácidos	87
	Oxidação	Álcoois	Indefinido	85
	Foto-oxidação	Amina terciária	Indefinido	88
GO Modificado	Redução (rGO)	Alcinos	Bordas Zigzag	89
	Oxidação (Dopagem N)	Indol	Espécies de N	90
	Hidrolise	Ester	Grupos Ácidos	91
	Oxidação	Hidrocarbonetos	Transferências de elétron	92
	Oxidação	Amina terciária	Transferências de elétron	93

FONTE: Adaptado de Su e colaboradores (2013).⁹⁴

Além da inerente atividade catalítica do grafeno, ele também tem sido utilizado como suporte para diferentes NPs. A utilização do GO ou rGO como suporte pode ser realizada pelos métodos de funcionalização, tanto não covalente como covalente. A escolha do GO frente aos outros formas de carbono é devido à superfície com grupos funcionais que permitem a ancoragem de diferentes metais como, por exemplo: Pd,^{95;} ⁹⁶ Pt,⁹⁷ Au,⁹⁸ Ni,⁹⁹ entre outros.

A modificação pode ser feita de maneira pontual escolhendo um grupo ativo em determinada reação que, além disso, aumente também a estabilidade e seletividade do material final. Dois desafios atuais para o uso de NPs como catalisadores são: como a composição e a escala atômica interferem na produção de catalisadores mais eficientes e o segundo é a síntese desses materiais com o maior controle possível sobre composição e estrutura. A construção desses sistemas permite não só a estabilização das nanopartículas no GO, mas também aprimoram a atividade catalítica das espécies metálicas, devido a um efeito sinérgico entre os dois materiais. Alguns trabalhos já descrevem um efeito intensificado em relação à transferência eletrônica entre o metal e a nanoestrutura de carbono,¹⁰⁰ corroborando com um resultado direto no incremento catalítico.¹⁰¹ Na construção desses nanosistemas, há muitos fatores que devem ser levados em consideração, pois não há ainda uma correlação global entre as propriedades modificadas com possíveis formas das NPs e/ou interação com o grafeno. Essa é uma área crescente na química de materiais, na qual já pode ser aplicada em diferentes áreas como: catálise, armazenamento e conversão de energia, tratamento médico, entre outros.⁷⁶ Por isso há uma grande necessidade no controle de formas e interações para aprimorar o conhecimento científico e também as aplicações.

1.3.1 Geração de H₂

Atualmente 59% da oferta de energia interna do Brasil é não renovável e o petróleo e seus derivados são os maiores responsáveis por essa taxa.¹⁰² Além de se tratar de uma fonte energética finita e causar demasiado impacto no meio ambiente, os combustíveis fósseis possuem uma grande instabilidade em relação aos preços.¹⁰³

Uma alternativa promissora para contornar esse problema está no uso e geração do hidrogênio (H₂). A pesquisa sobre o H₂ não é algo recente e há trabalhos desde o início do século XIX, descrevendo o H₂ como um vetor de energia com grande potencial. É considerado o mais promissor combustível, pois na sua combustão é gerado somente vapor de água e, além disso, possui maiores taxas energéticas se comparadas com outros materiais (FIGURA 13).¹⁰⁴

A maior parte do H₂ produzido no mundo em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como subproduto do refino de petróleo. Porém ambos os métodos apresentam limitações ou até mesmo elevados impactos ambientais, devido

à plantação de cana de açúcar que serve como matéria-prima para a reforma a vapor de etanol. Diante desse cenário se faz necessário buscar rotas alternativas para geração de energia, entre estas, destaca-se a produção de hidrogênio por métodos inovadores como, por exemplo: células a combustível, eletrólise, gerador solar, reações de hidrólise, oxidação parcial (POX), conversão de biomassa, fermentação e eletrólise acoplada a sistemas fotovoltaicos. A TABELA 3 ilustra um resumo de alguns procedimentos, sua eficiência e a atual situação de aplicação.^{105; 106; 107} Na tabela, é possível verificar que os diferentes modos de produção atuais apresentam eficiência de no máximo 85% e que há diversos métodos que já se encontram em possível situação comercial, mas que ainda não contemplam todas as necessidades para implementar uma ampla utilização do H₂ como uma alternativa energética.

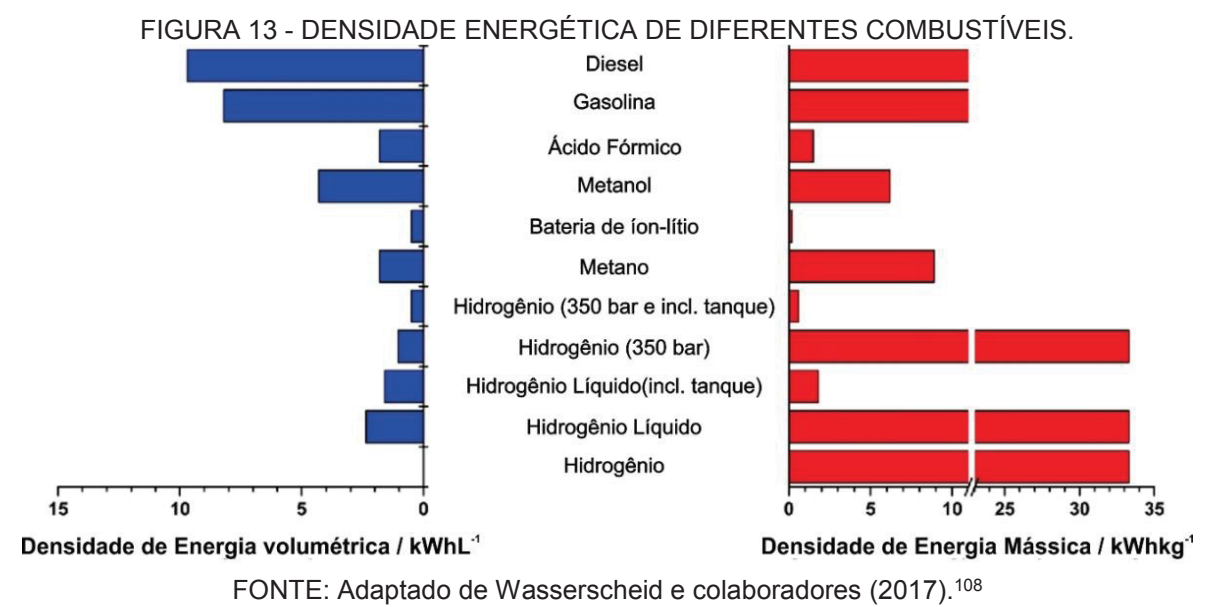


TABELA 3 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES FORMAS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO.

Processo	Eficiência (%)	Situação Tecnológica	Ref.
Reforma a vapor	70-85	Comercial	109
Oxidação Parcial	60-75	Comercial	109
Eletrólise	50-60	Comercial	110
Pirólise de biomassa	35-50	Sem informação	111
Gaseificação da biomassa	35-50	Comercial	112
Biofotólise	0,5	Longo prazo	113
Fermentação	60-80	Longo Prazo	114
Fotoeletrólise	0,06	Sem Informação	111

FONTE: Adaptado de Abdalla e colaboradores (2018).¹¹⁵

Dentre as diferentes possibilidades de geração de H₂, a utilização dos hidretos metálicos como o NaBH₄ tem enorme interesse, devido à sua estabilidade em

elevadas temperaturas (400 °C) e elevada capacidade de geração de H₂ (10,8% em massa total). O composto pode produzir H₂ por decomposição térmica ou por reação de hidrólise. O primeiro método não é explorado, devido à alta estabilidade do material em relação à temperatura, entretanto o segundo é particularmente interessante, devido a três fatores: a hidrólise do NaBH₄ é uma reação espontânea e exotérmica ($\Delta H = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$); metade do H₂ formado na reação é proveniente da molécula de água, sendo isto o fator que confere ao NaBH₄ a elevada capacidade de geração de H₂; a reação é possível de acontecer até em temperaturas baixas.^{116; 117; 118}

A hidrólise do NaBH₄ começou a ser estudada no ano de 1953 com Schlesinger,¹¹⁹ com o uso de catalisadores homogêneos em meio ácido, a fim de aprimorar o controle de pH e acelerar a reação. Entretanto, poucos estudos puderam ser feitos, devido à dificuldade no controle da reação. Keçeli e Ozkar propuseram outro catalisador homogêneo com Ru (III),¹²⁰ porém a catálise homogênea para hidrólise do NaBH₄, por mais vantajosa que seja para uma geração contínua, apresenta limitações quanto ao controle da reação e separação do catalisador.

Após o início do uso de catalisadores heterogêneos foi que a geração por meio da hidrólise do NaBH₄ começou a ser mais estudada e até aplicada em células a combustíveis. A catálise heterogênea foi um importante avanço, pois permitiu o controle mais fino da reação e desde então diversos catalisadores têm sido reportados: Co,¹²¹ Ni_xB,¹²² Co-B,¹²³ Co-P,¹²¹ Ru,¹²⁴ Pt,¹²⁵ entre outros. Além do catalisador, outro fator de importância é o suporte onde está disperso. Lee e colaboradores descreveram o uso de espumas e filamentos de Ni, onde comprovaram que a hidrólise do NaBH₄ apresentou resíduos de borato de sódio sobre o filamento de Ni, diminuindo assim a atividade catalítica e diminuindo a área superficial ativa. O mesmo não foi encontrado ao se utilizar a espuma de Ni.¹²⁶

Outra alternativa para a geração de H₂ é através da eletrólise da água. Esse método é descrito pela quebra da molécula da água por meio de uma eletrólise no qual é composta em duas reações: evolução de hidrogênio (REH) e evolução de oxigênio (REO) no cátodo e no ânodo, respectivamente, conforme ilustrado nas (REAÇÕES 3, 4 e 5).



A reação de evolução de H_2 necessita de catalisadores eficientes que permitam a quebra da molécula da água em baixos sobrepotenciais. Atualmente os metais Pt, Ru e Ir são os que apresentam os melhores resultados, entretanto esses materiais são custosos e raros. O desenvolvimento da técnica necessita de novos catalisadores abundantes e que apresentem baixo sobrepotencial. Nesse sentido alguns metais de transição têm sido empregados como Mn, Fe, Co e Ni, devido à estrutura eletrônica desses compostos ($[Ar]3d^{5-8}4s^2$), que facilita a reação de oxirredução devido aos orbitais moleculares incompletos. Alguns trabalhos reportados com metais de transição demonstraram elevado desempenho: NiMo ($\eta_{10} = -10$ mV);¹²⁷ $Cu_xNi_{4-x}N$ ($\eta_{10} = -12$ mV)¹²⁸ e Ni-(MoS_2 -GO) ($\eta_{10} = -33$ mV),¹²⁹ todos com resultados próximos ao Pt ($\eta_{10} = -33$ mV)¹³⁰ que é tido como material de referência, devido à sua elevada atividade.

1.3.2 Destruição e detecção de organofosforados

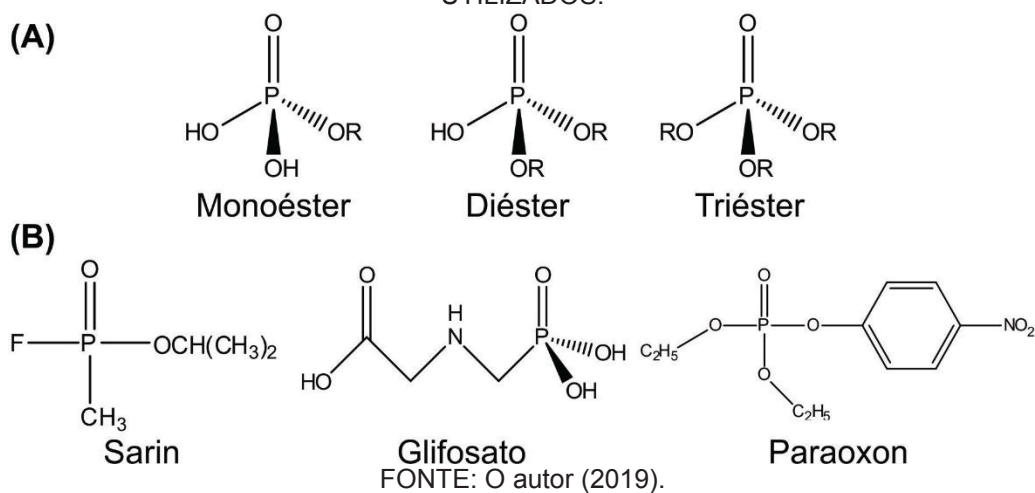
O elevado crescimento da produção agrícola mundial está intrinsecamente ligado a uma alta dependência do uso de defensivos agrícolas. A relação entre os dois no Brasil se apresenta ainda mais alarmante, devido ao histórico político que teve início na década de 1960 com a denominada “revolução verde”, tendo como principal objetivo o favorecimento às inúmeras empresas químicas de agrotóxicos com isenção fiscal.¹³¹ Desde então a razão agrotóxicos comercializados por área plantada (kg/ha) aumentou significativamente, posicionando o Brasil como o maior consumidor de agrotóxicos no mundo.¹³²

Um dos agentes tóxicos presentes em inúmeros pesticidas, utilizado também em armas químicas e inseticidas, são os compostos organofosforados (OF), especialmente os ésteres de fosfato, que apresentam alta toxicidade e podem ser fatais. O uso dos OFs é ilegal em muitos países, mas continua presente em inúmeros produtos, constituindo assim uma grande ameaça hoje em dia.¹³³ Os ésteres de fosfato podem ser divididos em três classes: monoéster, diéster e triéster, classificação que ocorre de acordo com o número de substituições, conforme mostrado na FIGURA 14(A). Os monoésteres e diésteres são encontrados em processos biológicos, e a presença de hidrogênios ionizáveis nas estruturas dos dois confere-lhes diferentes reatividades devido à presença da carga negativa das espécies iônicas, aumentando assim a resistência ao ataque de nucleófilos.¹³⁴ Os

triésteres de fosfato não possuem ocorrência natural e foram sintetizados para uso como pesticidas e armas químicas, visto sua alta toxicidade e estabilidade.

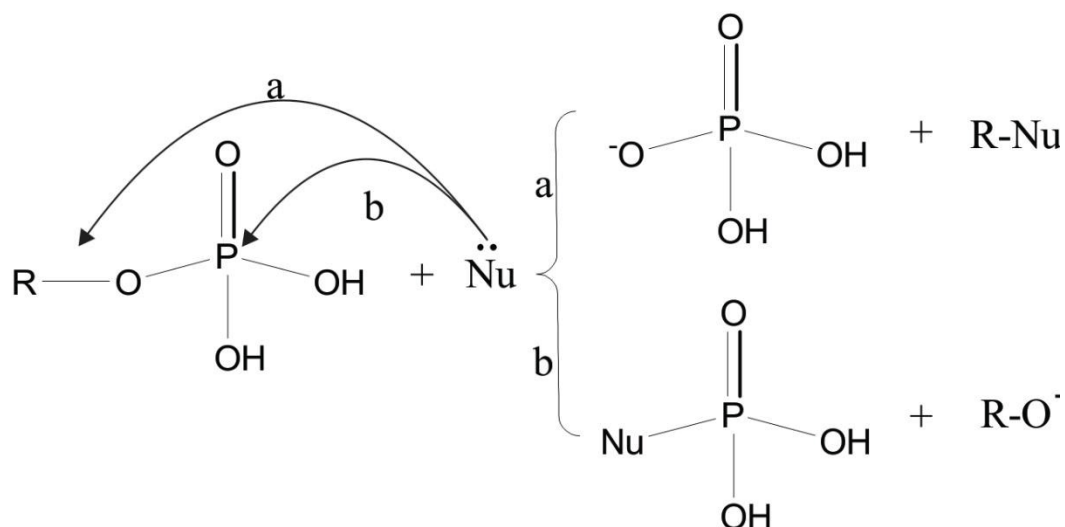
A elevada estabilidade dos triésteres de fosfatos é atribuída à ligação P-O, fator que permite a presença dos compostos em diversos produtos como uma grande classe de pesticidas e agentes de guerra química, por exemplo: agentes neurotóxicos (Sarin) e pesticidas/inseticidas/herbicidas (Glifosato e Paraoxon), conforme ilustrados na FIGURA 14(B).¹³⁴ Devido à alta estabilidade, após o uso eles permanecem potencialmente ativos no ambiente por um longo tempo, tornando absolutamente necessário estudar maneiras de detectá-los e acelerar a sua degradação.

FIGURA 14 - (A) CLASSIFICAÇÃO DOS ÉSTERES DE FOSFATOS (B) EXEMPLOS DE OP UTILIZADOS.



A reação de degradação dos OFs é realizada por meio da substituição nucleofílica podendo acontecer de duas formas distintas, conforme ilustrado na FIGURA 15. A rota a descreve a substituição no átomo de C, podendo ser alifático ou aromático. A rota b ocorre com a quebra da ligação P-O por meio do ataque nucleofílico do (Nu) diretamente no átomo de P. A segunda opção é a mais comum, devido à formação de um éster de menor toxicidade. Esse mecanismo pode ser controlado por meio do controle do pH, sendo a rota P-O favorecida em meios alcalinos.

FIGURA 15 - MECANISMOS PARA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO.

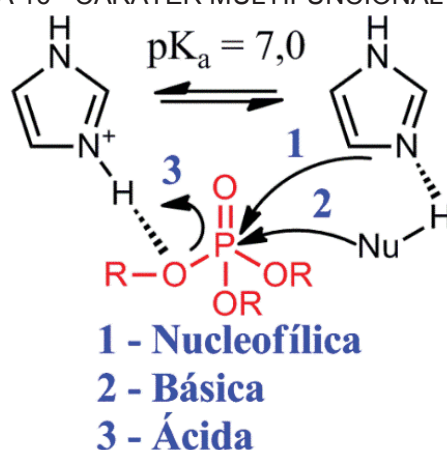


FONTE: O autor (2019).

A destruição de tais compostos pode ser realizada utilizando o imidazol (IMZ) e seus derivados como catalisadores proeminentes nas reações de desfosforilação. O IMZ tem atraído enorme interesse, devido à presença em resíduos de histidina que é sítio catalítico de várias enzimas como: acetilcolinesterase,¹³⁵ quimotripsina¹³⁶ e tripsina.¹³⁷ O imidazol é uma amina aromática heterocíclica da classe 1,3 diazóis, é conhecido por ser um excelente catalisador para reações de silação de álcoois, ácidos carboxílicos e aminas.¹³⁸ Além dessas reações, o IMZ também é conhecido pelas reações com ésteres carboxílicos que são catalisadas pelo ataque nucleofílico.

O caráter multifuncional do IMZ concede ao material a habilidade de promover uma catálise nucleofílica, básica ou ácida (FIGURA 16),¹³⁹ sendo essas variações possíveis devido à ressonância entre os dois átomos de N do ciclo que apresentam comportamentos diferentes (N - nitrogênio tipo pirrol; N - nitrogênio tipo piridina). Assim, o IMZ pode atuar como um catalisador ácido doando um próton ao grupo abandonador auxiliando a saída, também como um catalisador básico abstraindo um próton da molécula da água assistindo no ataque ou no ataque nucleofílico atacando diretamente no átomo de P.

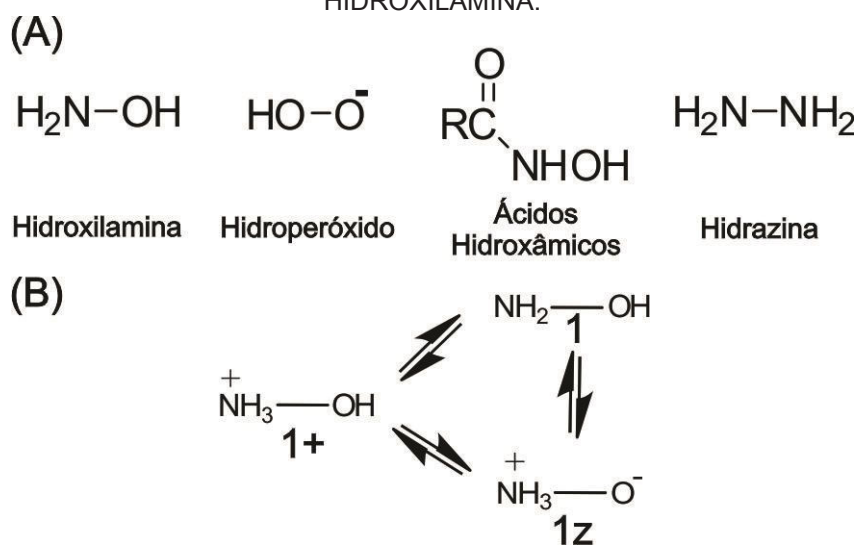
FIGURA 16 - CARÁTER MULTIFUNCIONAL DO IMZ.



FONTE: O autor (2019).

Outra forma de acelerar a degradação dos OFs é por meio da desfosforilação com a utilização de α -nucleófilos. Essa classe de composto é definida pela presença de um átomo com alta eletronegatividade com elétrons não compartilhados adjacentes ao centro nucleofílico, por exemplo: hidroxilamina (NH_2OH - HD),¹³⁴ ácidos hidroxâmicos, hidrazina e hidroperóxido, ilustrados na FIGURA 17(A). Devido a isso, esses compostos possuem uma reatividade mais elevada, que comparada com nucleófilos com mesma basicidade (pK_a).

FIGURA 17 - (A) EXEMPLOS DE α -NUCLEÓFILOS (B) DIFERENTES FORMAS DA HIDROXILAMINA.



FONTE: O autor (2019).

Dentre os diferentes α -nucleófilos, destaca-se a HD devido à elevada reatividade e também pelo seu caráter ambidentado, apresentando dois possíveis sítios nucleofílicos: os átomos de O e N. Estudos atribuem a elevada reatividade da

HD por meio do ataque do átomo de O, porém estudos computacionais e cristalográficos comprovaram que a forma zwitteriônica (1z), ilustrada na FIGURA 17(B), é a preferida da HD, e mesmo não sendo um α -nucleófilo propriamente dito (devido à protonação no N) é a espécie mais reativa, devido à transferência do próton NH_3^+ para o átomo de O do P.¹⁴⁰

Visando a construção de catalisadores para a degradação dos OFs, alguns trabalhos descrevem a funcionalização de diferentes matrizes com o IMZ e HD na tentativa de construir enzimas artificiais, por exemplo: peptídeos anfifílicos,¹³⁷ derivados de polietilenimina¹⁴¹ e polímeros.^{142; 143} Tendo em vista o potencial, uma nova possibilidade é a utilização do grafeno como suporte para imobilização de diferentes espécies, permitindo que materiais com propriedades sinérgicas sejam obtidos e novas técnicas de detecção possam ser desenvolvidas.

Os materiais funcionalizados de carbono apresentam uma aplicação de altíssimo interesse que é a utilização como catalisadores. Uma recente aplicação como catalisador foi realizada pelo nosso grupo de pesquisa (Grupo de Catálise e Cinética (GCC) e GQM-UFPR) com a funcionalização do GO para reações de desfosforilação. A modificação ocorreu nos grupos oxigenados (grupos carboxilatos) do GO ancorando a cisteamina (realizado na forma de filme fino e pó) e o IMZ (realizado na forma de pó) por meio de ligações amídicas, conhecida pela alta estabilidade, o material foi denominado GOSH e GOIMZ_{pó}, respectivamente (FIGURA 18). Nos estudos, foi observado um incremento catalítico elevado para a reação de desfosforilação do 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP - molécula modelo para as reações de desfosforilação), conforme ilustrado na FIGURA 18, de até 10^6 vezes, comparado à reação na sua ausência.¹⁴⁴ Os resultados obtidos com o GOSH e GOIMZ_{pó} indicaram o mecanismo de atuação do catalisador similar ao das enzimas, onde o GO atrai o DEDNPP concentrando na interface do material, possibilitando o ataque do átomo de enxofre no fósforo do OF, acarretando em um intermediário instável que é hidrolisado, restabelecendo o GOSH.

FIGURA 18 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP COM O NANOCATALISADOR GOSH.



FONTE: O autor (2019).

Além dos estudos de degradação dos OFs, outro objetivo desse trabalho concentra-se no sensoriamento dos pesticidas. A detecção dos OFs atualmente é descrita por meio de inúmeras técnicas, como por exemplo: colorimétricos,¹⁴⁵ SERS,^{146; 147; 148} eletroquímico,¹⁴⁹ fluorescente,¹⁵⁰ biossensores,¹⁵¹ entre outros. Dentre as técnicas disponíveis de detecção de OFs aqui nesse trabalho daremos destaque para o SERS.

O SERS é uma poderosa ferramenta baseada no espalhamento de luz da espectroscopia Raman que pode ser intensificada com a utilização de NPs de metais, ocasionado pela presença da banda plasmônica dos metais, que pode ser definida como uma oscilação coletiva de elétrons da superfície metálica induzida pela radiação eletromagnética incidente que, consequentemente, ocasiona uma absorção de luz muito intensa na região do visível.¹⁵² Esta oscilação coletiva de elétrons está intrinsicamente ligada à geometria e tamanho dessas espécies metálicas.

O mecanismo de ação para o SERS é ainda debatido, mas acredita-se que ocorra por meio de dois modelos: o eletromagnético e o molecular. O primeiro é descrito por meio da ressonância da banda plasmon com a radiação incidente, explicando intensificações de longa distância, e não apresentando mudança significativa dos espectros obtidos quando comparada com a solução. O segundo mecanismo é descrito por modificações na polarizabilidade molecular ocasionadas pela interação da banda plasmon e a molécula. Nesse caso, os espectros obtidos podem apresentar modificações, como possíveis deslocamentos ou até mesmo surgimento de novas bandas.¹⁵³

Dentre os possíveis substratos de SERS os com NPs de Cu, Ag, e Au são os mais utilizados, devido ao fato da absorção do plasmon desses materiais ocorrer na

região do visível, coincidindo com a mesma região dos lasers trabalhados na espectroscopia Raman.¹⁵⁴ Entretanto, substratos para aplicação em SERS devem ser construídos com muito controle para obter uma superfície organizada para assim obter ganhos significativos de intensidade e reprodutibilidade.

Uma das áreas que têm sido aplicados os substratos de SERS concentra-se no estudo de pesticidas e armas químicas. Há alguns trabalhos na literatura que descrevem o sensoriamento de diferentes espécies químicas com elevada sensibilidade por meio do efeito SERS, na detecção do gás mostarda (Sulfeto de bis(2-cloroetil)),¹⁵⁵ vapor de TNT (Trinitrotolueno),¹⁵⁶ múltiplos pesticidas (Profenofós, forato, ometoato e isocarbofos)¹⁴⁷ e também glifosato e Metrifonato.¹⁵⁷

1.4 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Tendo em vista o cenário brasileiro atual, tanto do ponto de vista dos pesticidas, quanto com relação aos aspectos energéticos, fica evidente a necessidade do estudo de alternativas para o melhor controle ambiental e produção energética. Conforme descrito, verifica-se que na área de materiais há uma crescente busca por alternativas que melhorem o desempenho das propriedades existentes, ampliando as suas aplicações. Nesse sentido, destacam-se os nanocompósitos com materiais carbonáceos que possuem características elétricas, ópticas, mecânicas, térmicas e estruturais diferenciadas frente a outros materiais. Vários trabalhos vêm sendo reportados nos últimos anos sobre rotas de preparação e caracterização destes nanocompósitos, bem como sua aplicação nos mais diversos dispositivos e sistemas, no entanto, sua manipulação ainda é limitada, em parte, devido à sua difícil dispersibilidade (dependente do solvente, pH, força iônica, entre outros). Visando a aplicação desses materiais, nesse trabalho é relatada a síntese e aplicação de nanocompósitos entre rGO, Ag e Ni (níquel metálico e hidróxido) para as seguintes aplicações: produção de hidrogênio utilizando como precursor o borohidreto de sódio (NaBH_4) por meio da reação de hidrólise, eletrodos na eletrólise da água para reações de evolução de H_2 e O_2 e também como sensores por meio do efeito SERS para os produtos da degradação de organofosforados. Os nanocompósitos em questão já foram previamente sintetizados e caracterizados em outros trabalhos do GQM-UFPR,^{63; 158} porém a aplicação e estudo desses materiais na hidrólise do NaBH_4 , eletrodos de evolução de H_2 e O_2 e sensoriamento de pesticidas ainda não foram

descritos, assim como não há relatos da utilização de filmes finos baseados em grafeno para geração de H₂.

Além dos nanocompósitos, preparamos também nesse trabalho nanocatalisadores por meio da funcionalização covalente, na forma de filme fino sintetizado pela rota de funcionalização interfacial entre GO e o API (1-(3-aminopropil)imidazol) e o HD (cloridrato de hidroxilamina), nomeados GOIMZ e GOHD, respectivamente. O API e o HD são compostos nucleofílicos que podem ser ligados ao GO. Vale ressaltar que ao ancorar API e HD no GO, obtém-se grupos de IMZ e ácido hidroxâmico, respectivamente. A funcionalização do GO com o API já foi descrita no grupo na forma de pó e a rota de funcionalização interfacial, conforme descrito previamente, também já foi realizada utilizando o tiol como grupo ancorado. Assim, o GOIMZ e GOHD processados na forma de filmes finos são reportados pela primeira vez, sendo aplicados na destruição de OFs, incluindo o pesticida Paraoxon. De maneira geral, propõe-se obter nanocatalisadores multifuncionais que possam ter várias aplicações que terão importante impacto na neutralização e detecção de agentes tóxicos (agrotóxicos e até armas químicas) para eliminar estoques indesejáveis e alertar para o uso abusivo e ataques. Ainda, a geração de hidrogênio é de grande interesse, devido a necessidade de atendimento de novas demandas energéticas e substituir as fontes não renováveis por uma forma totalmente inédita ao se utilizar os filmes finos derivados de grafeno.

1.5 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

1.5.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi obter filmes finos derivados de grafeno e aplicar esses materiais como nanocatalisadores na destruição e detecção de organofosforados e na geração de hidrogênio.

1.5.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, têm-se as seguintes estratégias como objetivos específicos:

- Sintetizar GO e rGO a partir do método de Hummers modificado e obter os materiais em dispersões, bem como na forma de filmes finos pelo método interfacial L/L;
- Realizar funcionalizações covalentes no GO a partir de grupos nucleofílicos, como imidazol e hidroxamato, na forma de filme fino pelo método L/L.
- Sintetizar nanocompósitos de rGO com NPs de Ni/Ni(OH)₂ e Ag, e processar na forma de filme fino pelo método L/L;
- Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia visível e ultravioleta (UV-Vis), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA);
- Aplicar os filmes obtidos como nanocatalisadores na destruição de OF (DEDNPP e pesticida Paraoxon)
- Aplicar os filmes obtidos como nanocatalisadores na produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio e eletrólise da água;
- Avaliar a reciclagem dos materiais e realizar caracterizações após a aplicação;
- Realizar o estudo de sensoriamento SERS de nitrofenóis e OFs (Paraoxon, glifosato) usando os nanocompósitos com NPs;

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: AgNO_3 99,8% (Sigma-Aldrich), H_2O_2 30% (Vetec), H_2SO_4 98% (Impex), HNO_3 65% (Biotec), KMnO_4 99% (Synth), NHS (Sigma-Aldrich), EDC (Sigma-Aldrich), NaBH_4 98 % (Acros), NaNO_3 99% (Vetec), grafite (Nacional de grafite, Brasil), HCl 37% (Impex), etanol (Dinâmica), tolueno (Neon), PNP 80% (Sigma-Aldrich). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2 OBTENÇÃO DA DISPERSÃO DE GO E rGO

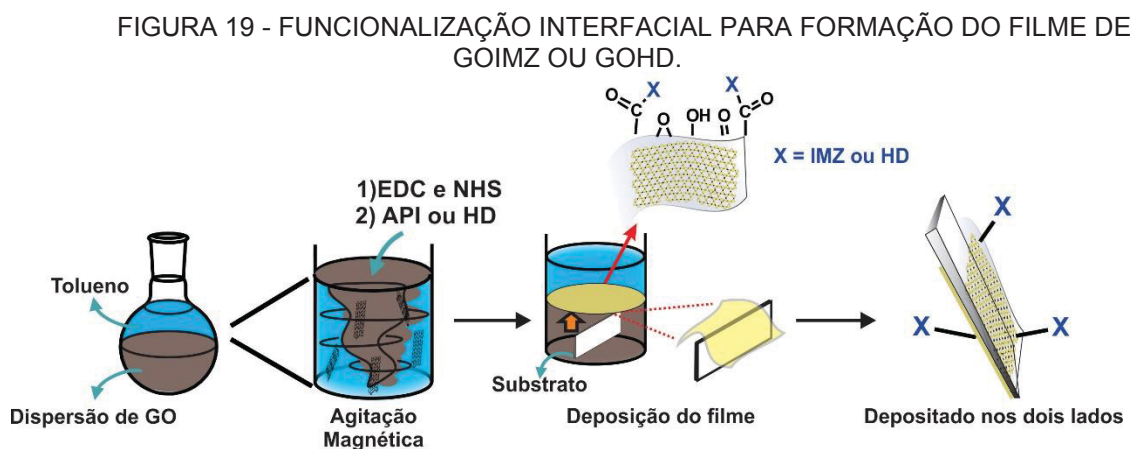
O preparo do filme fino foi realizado com GO, visto já estar otimizada a sua funcionalização em estudos prévios.¹⁵⁹ Para realização foi necessário primeiramente sintetizar o Óxido de Grafite (GrO), de acordo com o método de Hummers modificado.¹⁶⁰ Nesse procedimento em um balão de fundo redondo (500 mL) contendo 46 mL de H_2SO_4 foram adicionados 2,0 g de grafite e 1,0 g de NaNO_3 . A mistura ficou sob forte agitação em banho de gelo, após 15 minutos, foram adicionados lentamente 6,0 g de KMnO_4 . Após completa adição, o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 75 minutos, e seguida pela adição lenta de 92 mL de água deionizada, seguida por 10 minutos de agitação e adição de mais 280 mL de água quente (100 °C). Por fim, foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2O_2 (gotejando diretamente no meio reacional) e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. Depois disso, a mistura foi lavada com 1,0 L de solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ e após com água deionizada diversas vezes, até o pH do meio ficar próximo a 7. O sólido resultante óxido de grafite (GrO) foi separado por filtração e seco a 60 °C.

A etapa seguinte corresponde à obtenção da dispersão aquosa de GO. O GrO foi adicionado em um frasco âmbar de 250 mL contendo água deionizada, na proporção de 1mg (GrO)/1mL (H_2O), e o sistema foi adicionado ao banho de ultrassom (Unique, 37 KHz) durante 90 minutos. Após, o sistema foi mantido em repouso por 12 horas, em seguida o material foi centrifugado por 90 minutos (3000 rpm). A dispersão de GO foi então obtida separando o sobrenadante final após a centrifugação de cor marrom característica desse tipo de material.²⁸

O procedimento utilizado para obter o óxido de grafeno reduzido (rGO) foi baseado no método previamente descrito,¹⁶¹ o qual consiste na redução da dispersão de GO com NaBH₄ na proporção 1 mL (dispersão de GO)/4,0 mg(NaBH₄). O sistema foi mantido em agitação e em aquecimento em refluxo por 3 horas resultando em um material sólido que posteriormente foi filtrado e lavado diversas vezes com água deionizada e seco na temperatura de 60 °C por 24 horas.

2.2.1 SÍNTESE DO FILME FINO DE GOIMZ E GOHD

Os filmes finos de GOIMZ (GO funcionalizado com API) e GOHD (GO funcionalizado com HD) foram preparados por meio da rota de funcionalização interfacial líquido-líquido (L/L) de GO.⁵⁶ A reação ocorre primeiramente com a formação do filme fino de GO com a adição (20 mL) de uma dispersão (0,02 mgmL⁻¹) aquosa deste material em uma solução de tolueno (10 mL) em um balão de fundo redondo de 50 mL, sob agitação magnética (1000 rpm) durante 12 horas. Em seguida, o sistema foi mantido em banho de gelo, por 15 minutos. Em seguida, foram adicionados 0,68 g de NHS (30,0 mmol) e 1,14 g de EDC (30,0 mmol) e manteve-se o sistema sob agitação magnética durante 1 hora, a baixa temperatura (~0 °C). Após, o banho de gelo foi removido e manteve-se o sistema por mais 1 hora em condição ambiente sob agitação. Após, foi adicionado o API (0,384 mL) ou a hidroxilamina (HD, 0,22 mg) e a mistura foi deixada sob agitação durante 12 horas; esquema reacional ilustrado na FIGURA 19.



FONTE: O autor (2019).

Ao ser interrompida a agitação magnética, o material disperso na fase aquosa migra espontaneamente para a interface L/L, formando um filme automontado entre os dois líquidos imiscíveis, denominados GOIMZ ao ser funcionalizado com o IMZ e GOHD ao ser funcionalizado com o HD. O material na interface foi “lavado”, o que consiste em remover a parte aquosa com uma micropipeta substituindo a fase aquosa (meio reacional da funcionalização) com água deionizada, processo repetido por 5 vezes. O sistema bifásico resultante foi transferido a um béquer contendo o substrato (previamente posicionado no fundo da vidraria), depositando o filme por meio da passagem através da interface, permitindo assim a obtenção de um material homogêneo, contínuo e fino. A deposição dos filmes foi realizada com auxílio do equipamento *dip coating*¹⁶² e o substrato foi posicionado verticalmente em relação ao fundo do béquer e assim o filme foi depositado em ambos os lados. O filme foi seco na temperatura de 70 °C durante 1 hora, podendo assim ser aplicado e/ou caracterizado no substrato de interesse.

2.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE rGO E Ni

Os nanocompósitos de Ni/Ni(OH)₂ e rGO foram obtidos por meio do método poliol, de acordo com o procedimento já descrito.⁶³ A síntese para obtenção do nanocompósito rGO/Ni(OH)₂ foi realizada da seguinte forma: 5,0 mg de GO (obtido pelo aquecimento da dispersão de GO, previamente descrita, em um béquer de 50 mL) foram dispersos em 20 mL de etilenoglicol, utilizando banho de ultrassom por 60 minutos. Em seguida, foram adicionado Ni(OAc)₂ à dispersão na razão mássica de GO/Ni²⁺ de 1/1. O sistema foi então aquecido em refluxo a uma temperatura de 190°C por 2 horas. Após este tempo, o material sólido é filtrado e lavado com água deionizada (200 mL) e seco na temperatura de 100 °C por 2 horas; ao material final foi dado o nome de rGO/Ni(OH)₂. A síntese do nanocompósito entre rGO e Ni na proporção de 1/0,5 foi realizada de forma similar ao descrito para a síntese rGONi(OH)₂ com única alteração na temperatura de aquecimento do sistema em refluxo que nesse segundo procedimento foi de 198 °C, responsável pela formação das NPs de níquel. A esse material formado foi dado o nome de rGO/Ni.

Após secagem, os materiais foram caracterizados e utilizados no processamento do filme fino. Para tal, foram adicionados 1,0 mg do nanocompósito de interesse (rGO/Ni ou rGO/Ni(OH)₂) em um balão de fundo redondo contendo 40,0

mL de água deionizada e o nanocompósito foi redisperso em banho de ultrassom por 1 hora. Em seguida, foram adicionados ao balão 40,0 mL de tolueno e o sistema foi mantido em agitação (2500 rpm) por 12 horas. Ao cessar a agitação, o filme de rGO/Ni(OH)₂ ou rGO/Ni foi automontado na interface L/L, permitindo assim a deposição do material em qualquer substrato de interesse, conforme previamente descrito e ilustrado na FIGURA 19.

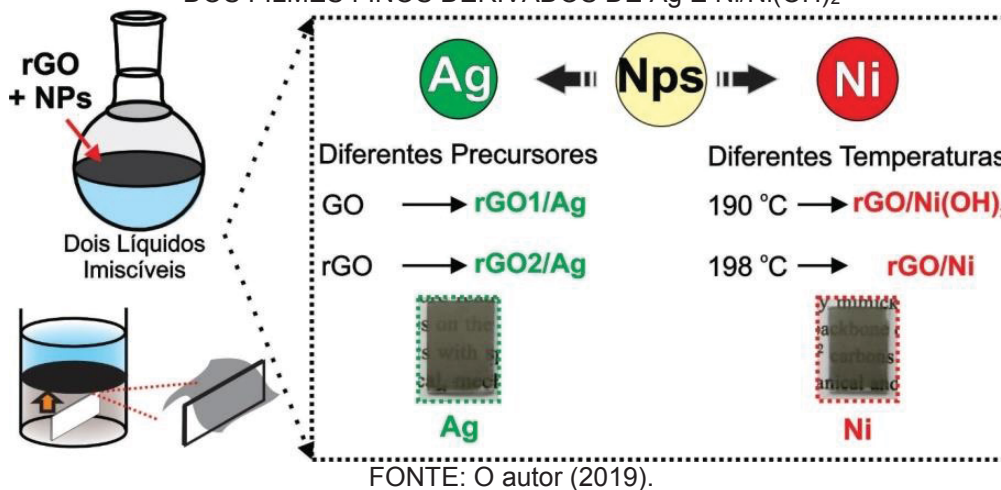
2.4 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE rGO e Ag

Para a síntese dos nanocompósitos entre rGO e Ag, foram utilizados dois materiais de carbono, o GO e o rGO, de acordo com procedimento já reportado.¹⁵⁸ Utilizando GO como material de partida, os nanocompósitos obtidos foi dado o nome de rGO1/Ag. O procedimento utilizado para essa síntese foi o seguinte: em um balão de fundo redondo foram adicionados 30,0 mL da dispersão de óxido de grafeno na concentração 0,02 mg mL⁻¹ juntamente com o precursor das NPs de prata, AgNO₃ (3,0 mg). Ao mesmo balão foram adicionados 20,0 mL de tolueno. Esse sistema foi deixado sob agitação (1500 rpm) por 90 minutos. Após esse tempo adicionou, com auxílio de uma seringa de vidro, o NaBH₄ (120,0 mg - solubilizado em 3,0 mL de água deionizada). O sistema foi mantido sob agitação por mais 30 minutos. Após esse período, a agitação foi interrompida e observou-se a formação de um filme de cor cinza na interface L/L.

Ao utilizar o rGO como material de partida, o material obtido foi nomeado como rGO2/AgNPs. O procedimento utilizado foi o seguinte: em um erlemeyer de 25,0 mL foram adicionados 0,6 mg de rGO em 20,0 mL de tolueno (fase orgânica) e esse conjunto foi submetido a banho de ultrassom (Unique USC- 37 kHz, 154 W) por 60 minutos. Paralelamente a isso, em um balão de fundo redondo de 50,0 mL foram preparados 30,0 mL de solução aquosa de AgNO₃ (1,2 mg). Para iniciar a reação, a dispersão de rGO/tolueno foi adicionada ao balão contendo a solução aquosa de AgNO₃ e essa mistura foi deixada sob agitação por 90 minutos. Após esse tempo adicionou-se, com auxílio de uma seringa, NaBH₄, (4,8 mg - dissolvido em 3 mL de água deionizada) para que ocorresse a redução dos íons Ag⁺. Após, o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 minutos. Quando a agitação foi interrompida notou-se a formação do filme na interface.

A limpeza dos filmes nos dois métodos foi realizada de maneira semelhante. O procedimento consiste na substituição da parte aquosa por água deionizada. Sendo realizada primeiramente com a completa remoção da água do sistema, seguida pela adição de água deionizada, processo repetido 5 vezes, e o mesmo procedimento foi repetido para a fase orgânica com a substituição do tolueno. O sistema bifásico resultante foi utilizado para deposição do filme fino em substratos de interesse conforme descrito previamente. A FIGURA 20 ilustra um resumo experimental de síntese dos dois diferentes nanocompósitos sintetizados nesse trabalho.

FIGURA 20 - RESUMO EXPERIMENTAL E AS DIFERENÇAS ENTRE ELES PARA O PREPARO DOS FILMES FINOS DERIVADOS DE Ag E Ni/Ni(OH)₂



Além dos dois nanocompósitos com Ag descritos, outro material também foi sintetizado para estudos SERS. A síntese foi baseada no trabalho descrito por Fonsaca.⁵⁶ Primeiramente, foi funcionalizado o GO empregando EDC e NHS por meio da rota previamente descrita,¹⁶³ na qual em um balão de 50 mL foram adicionados 20 mL da dispersão aquosa de GO (0,02 mg mL⁻¹) e 10 mL de tolueno, que foram mantidos sob agitação durante 12 horas. Após a formação do filme na interface L/L, adicionou-se 0,68 g de NHS e 1,14 g de EDC e a reação foi mantida sob agitação em banho de gelo por 1 hora, seguida de 1 hora de agitação na temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 0,50 g de cisteamina (CA) e a mistura foi deixada sob agitação durante 12 horas. Em seguida, essa mistura foi “lavada”, ou seja, a fase aquosa foi repetidamente substituída por água deionizada. O sistema bifásico resultante foi adicionado em um béquer contendo o substrato alvo (quartzo, vidro,

Si/SiO₂, ZnSe) e depositado pela técnica de pesca conforme ilustrado na FIGURA 20, e nomeado GOSH.

O GOSH depositado sobre vidro foi utilizado para a síntese do nanocompósito com Ag-NPs. Para isto, o filme foi preso com auxílio de uma garra e imerso em um recipiente contendo 40 mL de água deionizada e AgNO₃ ($4,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Esse sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente por 6 horas. Em seguida, foram rapidamente adicionados 5 mg de NaBH₄, dissolvidos em 3 mL de água deionizada, e a mistura ficou 2 horas sob agitação. Finalmente, o filme resultante foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C, sendo nomeado rGOSHAg.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

(i) Difratometria de raios-X (DRX): os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000), em modo normal para pó (voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA), e no modo ângulo rasante para filmes finos (voltagem de 30 kV e corrente de 40 mA), operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com taxa de varredura de 0,02° (em 2 θ) e intervalo de 5,0 s por ponto.

(ii) Espectroscopia Raman: um espectrofotômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm (lente de 50x) foi utilizado para obtenção dos espectros. As linhas de excitação utilizadas foram as He-Ne (632,8 nm) e Ar (514,5 nm) com no mínimo 10 acumulações.

(iii) Espectroscopia UV-Vis: os espectros foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, diretamente dos filmes depositados sobre substratos de quartzo ou, para soluções, com a adição de 3 mL em uma cubeta convencional ($l = 1 \text{ cm}$), utilizando ar como referência em ambos procedimentos.

(iv) Análise termogravimétrica (TGA): foram realizadas em um equipamento TG TA Instruments, sob ar sintético, até 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

(v) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens foram obtidas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, utilizando detector In Beam (voltagem de 10 kV). Para essa caracterização, as amostras depositadas na forma de filme fino em substrato de Si/SiO₂. Os espectros EDS foram obtidos em um detector da OXFORD Instruments acoplado ao microscópio.

(vi) Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformado de Fourier (FTIR). Espectros foram obtidos nos filmes depositados em um substrato de ZnSe, em espectrofotômetro FTIR Bio-Rad, intervalo de 4000 a 700 cm^{-1} , em modo de transmissão, com 32 acumulações para cada espectro.

2.6 APLICAÇÕES

2.6.1 Estudo Catalítico com Organofosforados

A eficiência catalítica do nanocatalisador foi analisada por de estudos cinéticos acompanhado por espectroscopia UV-Vis. As reações foram monitoradas pela formação em 400 nm do 2,4-dinitrofenol (DNP) e 4-nitrofenol (PNP), resultante da reação de desfosforilação do DEDNPP e Paraoxon. Os filmes finos (área de 7,5 cm^2) foram presos por uma garra e imersos em um recipiente fechado contendo 40,0 mL de uma solução de KHCO_3 (0,01 mol L^{-1} , pH 8,5), mantido a 23 °C e agitação controlada (1000 rpm). A reação deu início com a adição de 41,0 μL de uma solução estoque de DEDNPP (6×10^{-3} mol L^{-1} em acetonitrila) e 25,0 μL de uma solução estoque de Paraoxon (1×10^{-3} mol L^{-1} em acetonitrila) resultando em concentrações finais dos substratos de $6,26 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} . Periodicamente, alíquotas de 3,0 mL foram coletadas e medidas em uma cubeta de quartzo ($l = 1$ cm) por UV-Vis. Após, as alíquotas retornaram ao meio reacional. Um estudo para otimização do número de camadas foi realizado depositando filme de GOIMZ em ambos os lados do substrato de vidro (7,5 cm^2), contendo 2, 4, 8, 12 e 15 camadas e aplicados na catálise do DEDNPP, conforme procedimento descrito. O estudo de reciclagem foi realizado substituindo a solução final após a catálise, repondo com uma nova alíquota de organofosforados; e a reação foi monitorada, o procedimento foi repetido 3 vezes. As curvas de absorbância *versus* tempo seguiram perfil de pseudo-primeira ordem e foram ajustadas pelo programa Origin como regressões não-lineares utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para encontrar o mínimo da soma dos quadrados; os ajustes resultaram em constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , com coeficientes de correlação maiores que 0,99. As reações foram acompanhadas por ao menos 3 tempos de meia-vida. A obtenção da constante de velocidade para o Paraoxon foi realizada pelo método de velocidade, sendo obtida após 20 dias o espectro UV-Vis e calculado o grau de consumo e a taxa constante, relacionando a absorbância medida

com a absorbância esperada para a degradação total do Paraoxon, considerando um comportamento pseudo-primeiro. Este método foi validado fornecendo os mesmos resultados e perfil (pseudo-primeira ordem) que o método tradicional (como feito com DEDNPP). Em ambos os procedimentos, foram obtidas as seguintes constantes de velocidade: k_{obs} , k e k_{ativo} . A primeira é a constante de velocidade obtida por meio do ajuste cinético, a segunda é obtida por meio da razão da k_{obs} pela massa do catalisador. A terceira k_{ativo} foi obtida pela razão da k_{obs} pela massa ativa dos sítios catalíticos do nanocatalisador. Essa massa foi obtida por meio da curva termogravimétrica pela proporção entre massa total da análise termogravimétrica e a quantidade de material funcionalizado, obtida pela perda de massa específica dos grupos funcionalizados ou pelo resíduo para os metais; e após isto foi realizado um ajuste molar para desconsiderar as cadeias laterais dos grupos funcionalizados.

2.6.2 Sensor SERS para nitrofenóis e organofosforados

O estudo do efeito SERS foi realizado com o nanocompósito rGOSHAg, SERSTrate (substratos SERS comerciais da Silmeco com Au), com amostras controle de NPs de Au (sem grafeno) de 30 nm adquiridas da empresa *Nanospectra Biosciences* e rGO. Os nanocompósitos à base de grafeno foram depositados sobre substratos de Si/SiO₂ para detectar PNP: 20 µL das soluções de PNP (1×10^{-3} mol L⁻¹ até 1×10^{-7} mol L⁻¹) e glifosato 20 µL a 1×10^{-3} mol L⁻¹ foram depositadas sobre cada filme e depois seco sob temperatura ambiente durante 24 h.

As medidas Raman para estudo SERS foram realizadas no espectrômetro do Laboratório Charles Coulomb na Universidade de Montpellier-França (Colaboração Prof. Dr. Eric Anglaret- durante estágio de doutorado sanduiche de 6 meses): espectrômetro Renishaw Invia, utilizando três linhas de excitação (532 nm, 633 nm e 785 nm), duas grades (2400 l/mm para 532 nm e 1200 l/mm para 633 nm e 785 nm) e um detector de câmera CCD. Medições na célula líquida foram obtidas em uma configuração microscópica utilizando a objetiva de 50 x.

Os experimentos SERS seguiram com o tempo de aquisição de 1 s e 1 acumulação para cada espectro. As imagens de mapeamento Raman foram obtidas no mesmo equipamento Raman com a aquisição de 100 espectros de 1 s de tempo de aquisição e sem intervalo de tempo entre cada medida.

Para o cálculo do fator de intensificação (do inglês *Enhanced Factor* - EF), a quantidade de moléculas por cm² da gota foi obtida através do diâmetro da gota de PNP adicionada na superfície do filme fino (d = 0,75 cm) e da fórmula da área da circunferência da gota ($A = \pi r^2$). A partir do volume da gota adicionada (20 µL), obtém-se a quantidade de matéria presente naquela área. O diâmetro do feixe incidente foi calculado de acordo com a EQUAÇÃO 1. Depois de obtido a área de incidência do laser, calcula-se o número de moléculas atingidas por esse feixe (N), e por fim calculado o EF pela EQUAÇÃO 2:¹⁶⁴

$$d = 1,22\lambda/NA \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

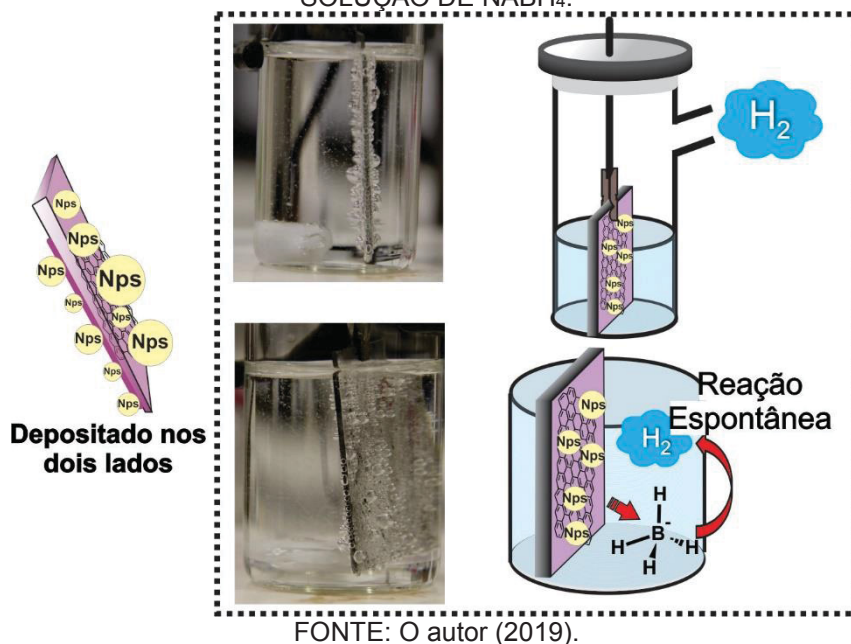
$$EF = (I_{\text{sers}} \times N_{\text{normal}})/(I_{\text{normal}} \times N_{\text{sers}}) \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

sendo λ o comprimento de onda do laser incidente, NA a abertura da objetiva, I_{sers} e I_{normal} as intensidades Raman da banda em 1320 cm⁻¹ para cada substrato SERS e adsorbato no Si/SiO₂, respectivamente, enquanto N_{normal} e N_{sers} correspondem ao número de moléculas detectadas no Si/SiO₂ e nos substratos SERS, respectivamente.

2.6.3 Estudo da produção de H₂ pela hidrólise do borohidreto

A hidrólise do NaBH₄ foi realizada com os filmes finos: rGO1/AgNPs, rGO2/AgNPs, rGO/Ni(OH)₂ e rGO/Ni depositados em vidro com área total de 7,5 cm² (FIGURA 21). A aplicação para obtenção de H₂ ocorreu em um sistema utilizando uma proveta invertida (500 mL) em água para coleta do gás gerado. A reação aconteceu em um sistema conforme ilustrado na FIGURA 21, onde o filme fino de interesse foi imerso em uma solução contendo NaBH₄ e o gás oriundo da reação conduzido para a proveta invertida por meio da saída lateral da vidraria. A geração de hidrogênio foi realizada em um sistema com NaBH₄ (227,2 mg) em 40,0 mL de água deionizada e constante agitação (1000 rpm). A cinética da reação foi acompanhada por meio do volume de H₂ gerado responsável pelo deslocamento de água na proveta.

FIGURA 21 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE H₂ E IMAGENS DO FILME FINO IMERSO EM UMA SOLUÇÃO DE NABH₄.



FONTE: O autor (2019).

2.6.4 Eletrólise da água: reações de evolução de H₂ e O₂

Os estudos eletroquímicos para anodo e catodo de célula a combustíveis foram realizados no potenciostato μ -Autolab com uma célula convencional de três eletrodos, constituída de eletrodo de trabalho do filme fino dos nanocompósitos (rGO1/Ag, rGO2/Ag, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂) depositados sobre substrato ITO (índio dopado com estanho), um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). As medidas de polarização foram realizadas varrendo o potencial de 0 a -1,0 V para REH e 0 a 1,0 V para REO com velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹. As soluções utilizadas foram preparadas com água milli-Q de KOH e H₂SO₄ a 1,0 molL⁻¹ e 0,5 molL⁻¹ para REO e REH, respectivamente. As soluções de KOH e H₂SO₄ foram previamente borbulhadas em gás inerte (N₂) por 15 minutos para retirada de possíveis gases (oxigênio dissolvido). As medidas de estabilidade foram realizadas com a mesma configuração da célula descrita por até 200 ciclos. A análise final foi realizada por meio do cálculo do sobrepotencial para as reações REH e REO em potenciais versus REH. A conversão de potenciais de referência de Ag/AgCl para REH foram realizadas de acordo com a EQUAÇÃO 3 (25 °C).

$$E \text{ vs REH} = E \text{ vs Ag/AgCl} + E_{\text{AgCl}_0} + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{EQUAÇÃO 3})$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

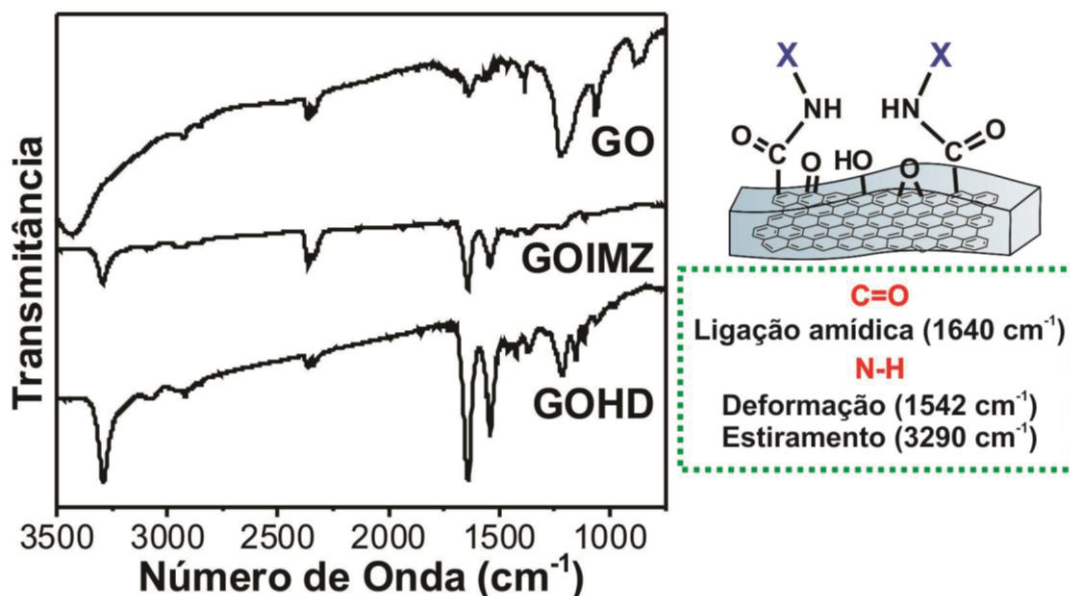
O trabalho desenvolvido foi focado na síntese de materiais funcionalizados covalentemente e não covalentemente do grafeno com toda a sua caracterização para diferentes aplicações: degradação de organofosforados e sensoriamento por SERS do produto do pesticida do Paraoxon e geração de H_2 (rotas de hidrólise de borohidreto de sódio e eletroquímica).

Além dos estudos descritos na tese também foram realizados estudos complementares como o estudo da quantidade de reagente de acoplamento EDC e NHS na funcionalização do GOSH que determinou a quantidade utilizada para os procedimentos sintéticos descritos a seguir, também o estudo de sensoriamento por SERS do herbicida glifosato que apresentou processo de degradação durante as medidas não sendo possível a detecção do analito, além de todas as curvas cinéticas e caracterizações adicionais dos nanocompósitos para as reações de degradação do DEDNPP.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS FUNCIONALIZADOS COVALENTEMENTE

Nessa primeira parte, os materiais foram obtidos pela funcionalização covalente dos grupos de interesse (imidazol e ácidos hidroxâmicos) na superfície do GO. Os filmes finos foram obtidos através de uma reação interfacial entre dois líquidos imiscíveis, em uma única etapa de síntese, conforme descrito anteriormente.⁵⁶ Deve-se destacar que a síntese do material funcionalizado com GOIMZ já foi realizada na forma de pó por nosso grupo¹⁶³ e que a funcionalização com o GOHD é inédita. Nesse último caso, a rota de funcionalização de GO com HD leva a grupos ácidos hidroxâmicos, que podem ser até mais reativos que HD livres. As funcionalizações do GO foram caracterizadas por FTIR conforme ilustrado na FIGURA 22, juntamente com GO para fins comparativos.

FIGURA 22 - FTIR DOS FILMES DE GO, GOIMZ E GOHD. OS MATERIAIS GOIMZ e GOHD FORAM PREPARADOS POR MEIO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES EM SUBSTRATO DE ZnSe. O GO FOI PREPARADO COM O MATERIAL NA FORMA DE PÓ EM PASTILHAS DE KBr.



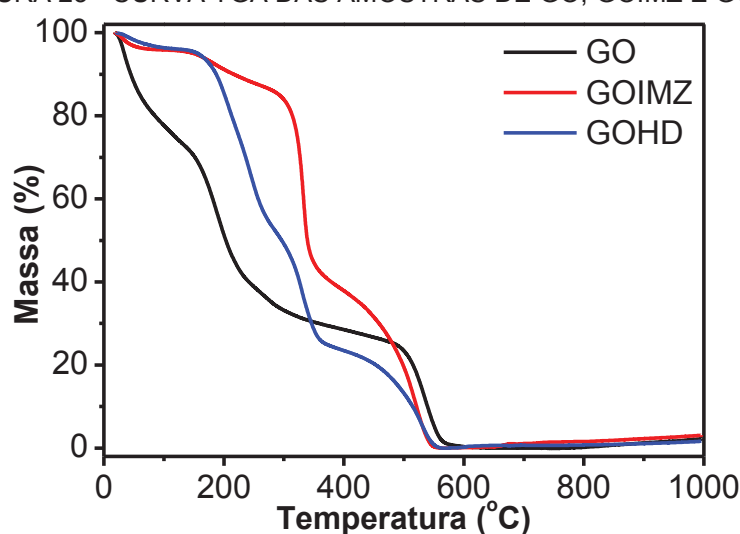
FONTE: O autor (2019).

O espectro do GO tipicamente mostra a presença de uma série de bandas referentes aos modos de estiramento e deformação resultantes do processo de oxidação do grafite: grupos oxigenados, O-H (3434 cm^{-1}) e C=O de ácido carboxílico (1737 cm^{-1}), e $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1637 cm^{-1}). Outras bandas podem ainda ser observadas, referentes à $\nu\text{C-O-C}$ de epóxidos (1217 cm^{-1}), $\nu\text{C-O}$ de grupos alcóxi (1065 cm^{-1}) e $\delta\text{C-OH}$ em 1388 cm^{-1} ,^{165; 166} comportamento não observado para o GO em questão devido à baixa formação de filme na interface L/L para o GO, devido à elevada presença de grupos funcionais que não favorecem a migração do filme para interface. Nos espectros do GOIMZ e GOHD, há o desaparecimento da banda em 1737 cm^{-1} e o aparecimento em 1640 cm^{-1} da banda referente ao C=O de amidas. Além disso, outras bandas relacionadas à funcionalização surgiram: deformação N-H (1542 cm^{-1}), C-N (1427 cm^{-1}) e estiramento N-H de amida em 3290 cm^{-1} ,^{167; 168} que confirmam a obtenção de um filme de GO covalentemente funcionalizado em ambos os filmes GOIMZ e GOHD. Em particular para o GOHD nota-se na região de 900 a 1500 cm^{-1} uma série de bandas que não estão presentes no GOIMZ, estas foram atribuídas^{169; 170; 171} a 976 cm^{-1} $\delta(\text{N-C=O})$, 1041 cm^{-1} $\nu(\text{N-O})$, 1150 cm^{-1} $\delta(\text{C-N-O})$, 1220 cm^{-1} $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{N-H})$, e 1420 cm^{-1} $\delta(\text{C-N-H})$ e $\delta(\text{OH})$, confirmando a presença do grupo ácido hidroxâmico.

A FIGURA 23 mostra os dados de degradação térmica do GO funcionalizado que está detalhado na TABELA 4. As análises fornecem as seguintes informações: (i)

inicialmente, a liberação da massa de água residual abaixo de 100 °C sendo para o GOIMZ uma perda discreta de até 3,8% e acima de 13% para o GO^{159; 172}; (ii) a perda de massa na faixa de 135-220 °C, devido aos grupos oxigenados do GO. Nesta região a amostra funcionalizada apresenta uma perda de massa mais baixa que a do GO, o que significa que os vários grupos carboxílicos foram funcionalizados com êxito com o API e HD, entretanto nota-se uma significativa diferença entre os termogramas do GOIMZ e GOHD, indicando uma funcionalização mais efetiva no primeiro; (iii) os materiais funcionalizados apresentam uma perda de massa adicional na faixa de 260-400 °C de até 46% e 30% para GOIMZ e GOHD, respectivamente. Ambas são atribuídas à decomposição dos grupos API e HD ancorados sobre o GO,¹⁷³ sendo assim, é possível evidenciar o método de funcionalização interfacial como uma excelente opção para a modificação de materiais, fato que estimula o estudo da ancoragem de diferentes grupos reativos responsáveis pelos processos catalíticos; (iv) a última perda de massa, em temperaturas próximas a 600 °C, presente em ambos os materiais, é atribuída à pirólise da estrutura de carbono do GO. Pode-se verificar que para o GOIMZ e o GOHD há uma redução na temperatura de pirólise em aproximadamente 40 °C, indicando menor estruturação das ligações do grafeno, diminuindo a estabilidade térmica do material.^{159; 174} A análise detalhada do TGA está apresentada na TABELA 4.

FIGURA 23 - CURVA TGA DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E GOHD.



FONTE: O autor (2019).

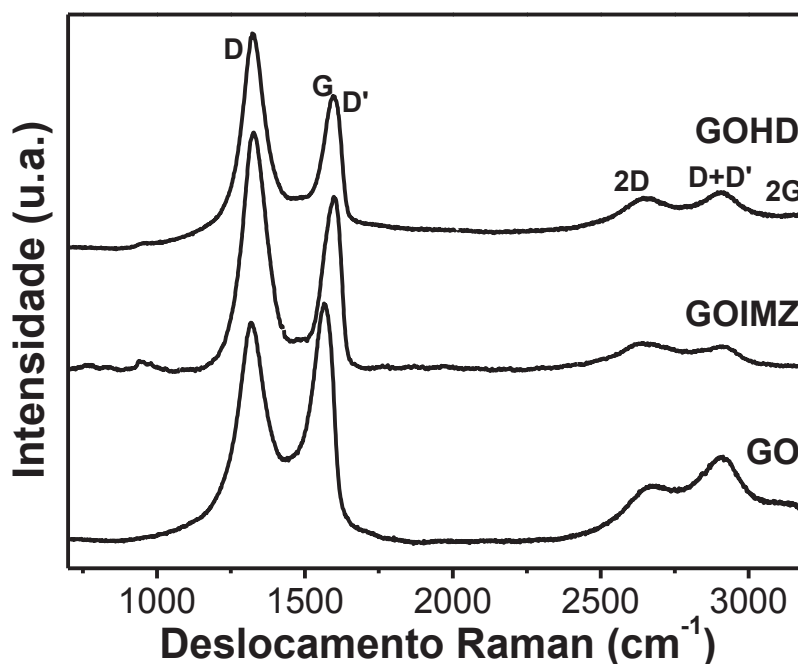
TABELA 4 - INFORMAÇÕES RELEVANTES DAS MEDIDAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E GOHD.

		MATERIAIS FUNCIONALIZADOS		
	Grupos ligados ao GO	GO	GOIMZ	GOHD
T (°C) / %Massa Perdida	Oxigenados	120-300 / 41,0	120-220 / 9,0	167-268 / 33,6
	API/HD	--	260-400 / 46,0	270-374 / 30,6
	Esqueleto de carbono	440-600 / 47,7	420-560 / 37,1	375-565 / 23,2
Resíduo	--	1,9	4,3	6,0

Ao comparar os dados de TGA obtidos nesse trabalho com outra rota de funcionalização previamente desenvolvida no nosso grupo na síntese do GOIMZ na forma de pó,¹⁶³ verifica-se um aumento bastante expressivo na funcionalização do GO de 22% do GOIMZ (pó) para 30,6% e 46,0% para o GOIMZ e GOHD, respectivamente. Isso indica uma funcionalização mais eficiente pela rota interfacial L/L devido, provavelmente, a uma maior área de contato entre as folhas de GO e o API e HD ou ao favorecimento da reação na interface. Esse dado é interessante, pois complementa as diversas vantagens que a rota interfacial L/L apresenta.

Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia Raman. A técnica é uma poderosa ferramenta para caracterização de materiais de carbono, pois é possível por meio dela identificar defeitos e modificações estruturais. Na FIGURA 24 observam-se as bandas típicas de materiais grafíticos: (i) banda D em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, atribuída a defeitos e efeitos de borda da região grafítica; (ii) banda G em $\sim 1586\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento C-C da estrutura grafítica, e banda D' em $\sim 1609\text{ cm}^{-1}$ também correlacionada a defeitos na estrutura.¹⁷⁵ Outra característica dos materiais baseados em grafeno pode ser visualizado na região de alta frequência com a presença das bandas 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), 2G (3130 cm^{-1}) e a banda D+D' em 2936 cm^{-1} , descritas como de transição de segunda ordem, atribuídas ao sobretom da banda G ou combinações dos modos.¹⁷⁶

FIGURA 24 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS GO, GOIMZ E GOHD. $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.



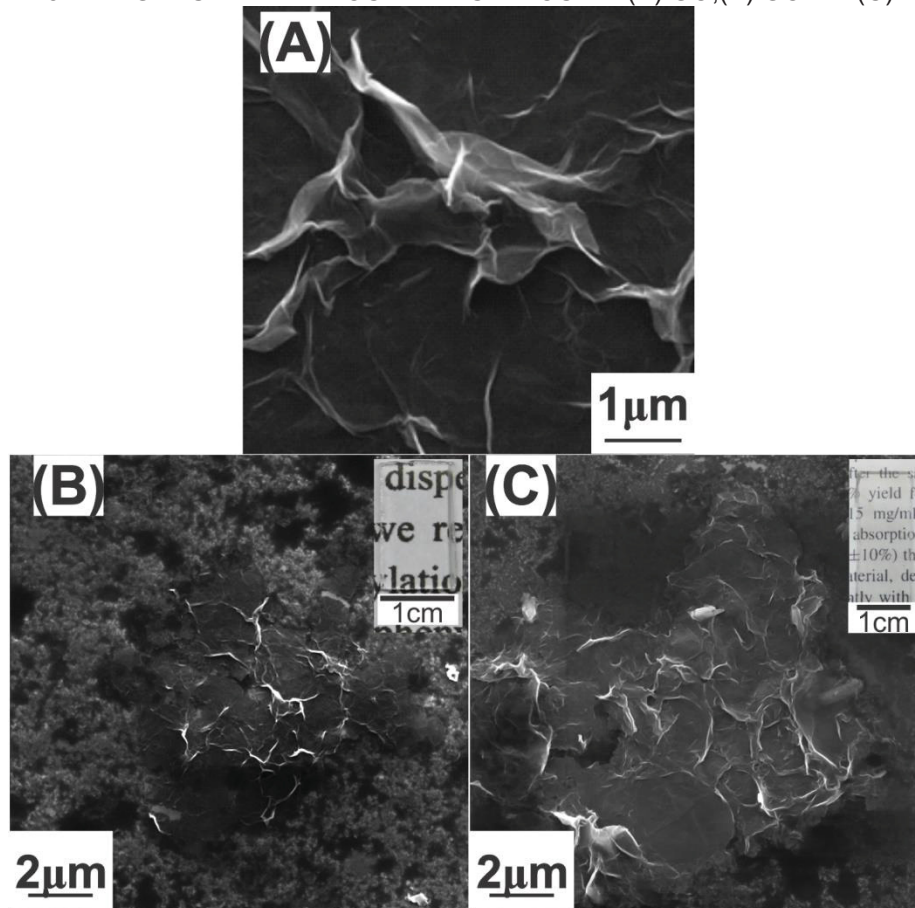
FONTE: O autor (2019).

Um dos parâmetros estudados nos espectros de Raman das amostras de grafeno é a relação I_D/I_G , que fornece uma estimativa da quantidade de defeitos presentes na estrutura carbonácea, permitindo a determinação do estágio de defeitos do material obtido que pode ser diretamente relacionado à funcionalização.^{167; 177}. Ao comparar o GO, GOIMZ e GOHD, verifica-se um aumento da razão I_D/I_G de $1,78 \pm 0,3$ para $7,91 \pm 1,0$ e $2,06 \pm 0,7$, respectivamente, conferindo assim um nível maior de defeitos para o GOIMZ e GOHD atribuído a uma funcionalização efetiva com o API e HD. A resposta individual dos grupos IMZ e HD não são visualizadas, devido à sobreposição das bandas dos materiais funcionalizados. O alto valor da razão I_D/I_G para os materiais funcionalizados são corroborados com análises termogravimétricas, pois é possível correlacionar a perda de massa na região dos grupos funcionalizados com o aumento da razão I_D/I_G para o GOIMZ e GOHD, fato também observado em outros trabalhos do nosso grupo.¹⁴⁴

Na FIGURA 25, estão ilustradas as imagens de MEV para o GO, GOIMZ e GOHD. Verifica-se a homogeneidade e transparência pelas fotografias dos filmes em vidro após a funcionalização, conforme ilustrados nas respectivas imagens. No MEV, pode-se verificar que o material apresenta folhas amassadas e dobradas típicas de materiais derivados de grafeno,²⁸ e, além disso, podem-se verificar regiões aparentemente com mais folhas empilhadas, presentes nas bordas da imagem

(indicando a hipótese da formação de outra organização estrutural com a funcionalização).

FIGURA 25 - IMAGENS DE MEV DOS FILMES FINOS DE (A) GO, (B) GOIMZ (C) E GOHD.



FONTE: O autor (2019).

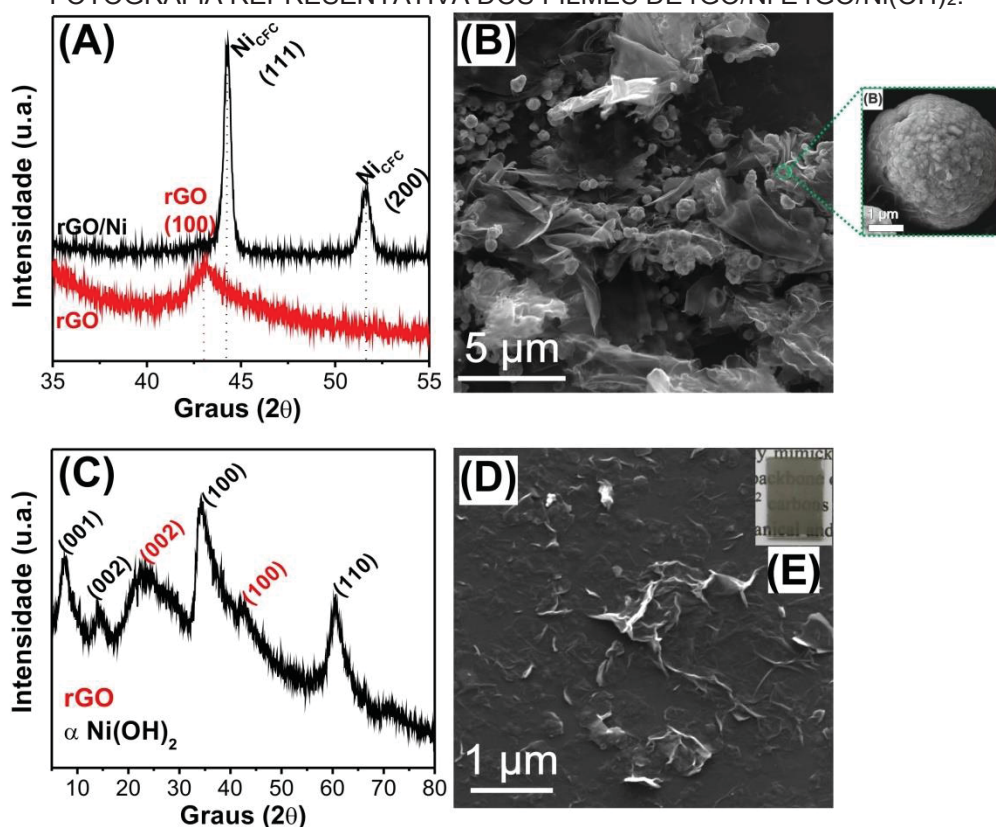
A síntese do filme fino de GOIMZ e GOHD por meio da rota de funcionalização interfacial se mostrou bastante promissora para a modificação covalente do GO, podendo ser ampliada para outros nucleófilos/grupos ancorados.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos foram caracterizados e sintetizados de acordo com trabalhos prévios.^{62; 63} Na FIGURA 26, estão ilustrados as partes mais relevantes da caracterização dos nanocompósitos a base de níquel em que a diferença entre eles consiste nas diferentes temperaturas de síntese (190 °C para rGO/Ni(OH)₂ e 198 °C para rGO/Ni), além das proporções de Ni conforme descrito na metodologia. O difratograma apresenta picos em 42,5° e 51,5° para rGO/Ni, correspondente a família

de planos (111) e (200) da estrutura cúbica de face centrada do Ni, conforme visualizado na FIGURA 26(A). Para o rGO/Ni(OH)₂, é possível visualizar picos em 7,7°, 14,5°, 34,4° e 60,5°, relativos as famílias de planos (001), (002), (100) e (110), respectivamente à estrutura α-Ni(OH)₂ (FIGURA 26(C)).⁶³ O pico de materiais grafíticos correspondente a família de planos (002) também está presente em 23,1°.¹⁷⁸

FIGURA 26 - DRX E MEV DAS AMOSTRAS rGO/Ni (A e B); rGO/Ni(OH)₂ (B e C) E (E) FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS FILMES DE rGO/Ni E rGO/Ni(OH)₂.



FONTE: O autor (2019).

Além da notável diferença entre os dois nanocompósitos no difratograma, é possível também verificar as diferentes morfologias presentes nas imagens de MEV, FIGURA 26 (B e D). Como detalhado nos trabalhos prévios, a diferença de temperatura do sistema é responsável pela diferença de estrutura para o níquel. Nas imagens de MEV, é notável a presença da estrutura de folha amassada típica de estrutura de materiais de carbono comumente encontradas em materiais de rGO em ambos as amostras de Ni. Além disso, na FIGURA 26 (B) nota-se uma superfície recoberta com micropartículas de Ni com tamanho variando de 0,5 a 40 μm, sendo essas partículas compostas por aglomerados de partículas em escala nanométrica, conforme evidenciado no *zoom* da imagem. No nanocompósito de rGO/Ni(OH)₂,

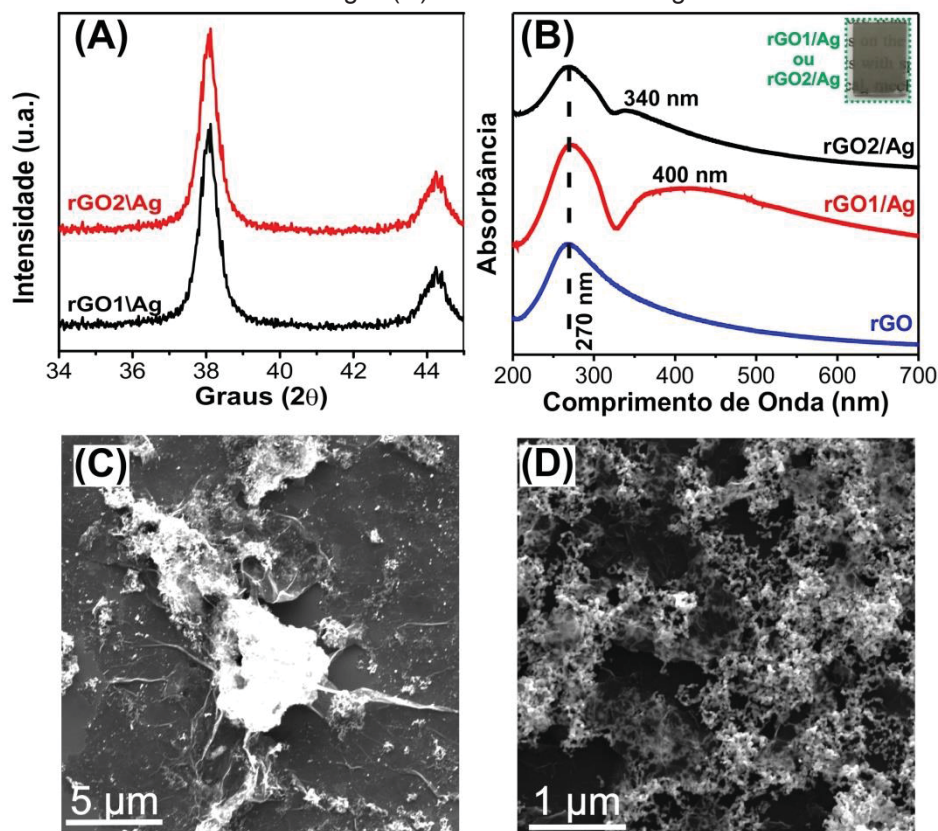
essas estruturas não estão visíveis.⁶³ Além das imagens de MEV é possível verificar a homogeneidade dos filmes finos por meio da fotografia digital ilustrada na FIGURA 26(E) representativa dos nanocompósitos rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂.

A síntese dos nanocompósitos rGO1/Ag (precursor GO) e rGO2/Ag (precursor rGO) também foi realizada de acordo com trabalhos prévios e as caracterizações por MEV, UV-Vis e DRX estão ilustradas na FIGURA 27. A formação das NPs de Ag cúbica de face centrada foi confirmada pela presença dos picos centrados em 38,0°, 44,2°, que estão relacionados aos planos cristalinos (111) e (200), respectivamente.⁶² Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, onde se observa primeiramente para o rGO a banda em 270 nm que representa a transição $\pi-\pi^*$ de C=C aromáticos.¹⁷⁹ No espectro UV-Vis do rGO1/Ag, observa-se além da banda centrada em 270 nm, a banda plasmônica em 400 nm. Um perfil semelhante pode ser observado para o filme rGO2/Ag com a banda em 270 nm típica do grafeno e a banda plasma, nesse caso, em 340 nm. Esse deslocamento da banda plasma pode estar relacionado ao formato das nanopartículas, tamanho ou até mesmo com a interação entre elas e/ou com o substrato, no caso desses nanocompósitos, a interação com o grafeno pode estar causando o deslocamento.^{180; 181} Além das caracterizações por DRX e UV-Vis, a FIGURA 27 (C-D) apresenta imagens de MEV, na qual se observa folhas amassadas características do rGO com NPs de Ag distribuídas pela superfície, caracterizadas pelo alto brilho.

A partir dos difratogramas dos nanocompósitos foi possível calcular o tamanho dos cristalitos por meio da Equação de Scherrer (EQUAÇÃO 4) para cada amostra (rGO/Ni, rGO/Ni(OH)₂, rGO1/Ag e rGO2/Ag) baseado na largura a meia altura obtida (FWHM) e posição do pico (θ) referente aos planos (111) para rGO/Ni, rGO1/Ag e rGO2/Ag e (110) para o rGO/Ni(OH)₂. Os valores obtidos foram de 16,0, 13,8, 16,1 e 3,2 nm para rGO/Ni, rGO1/Ag, rGO2/Ag e rGO/Ni(OH)₂, respectivamente, valores condizentes com o reportado na literatura e também com as demais técnicas de caracterização.

$$D = \frac{k\lambda}{w.\cos\theta} \quad (\text{EQUAÇÃO 4})$$

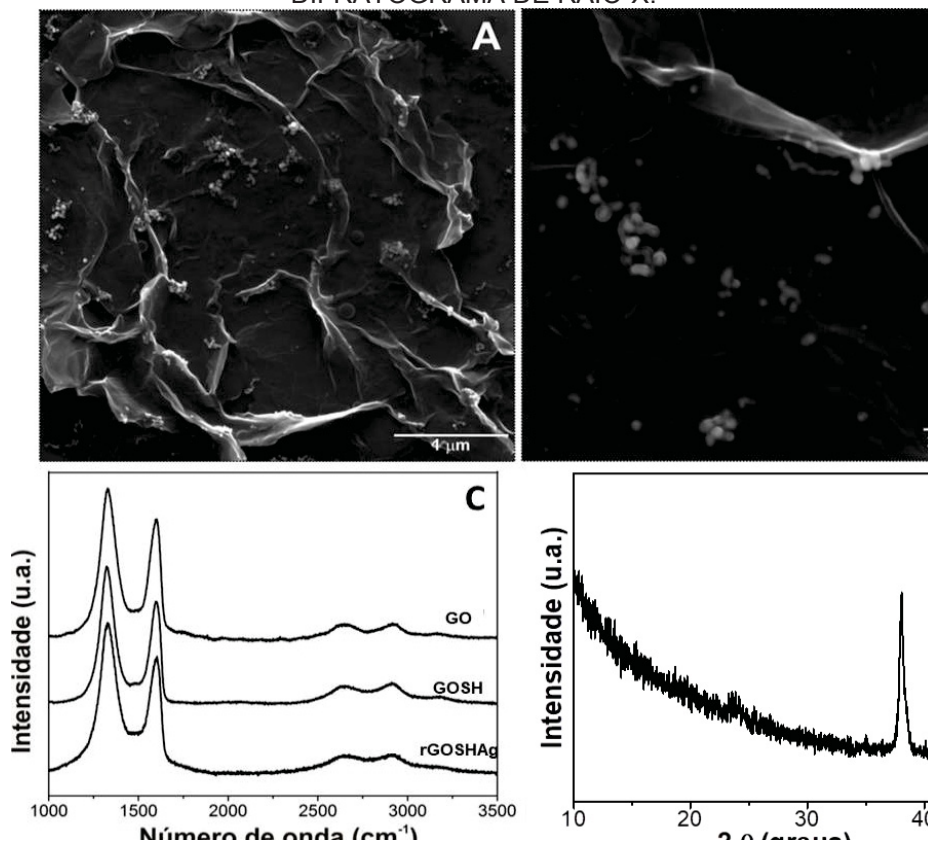
FIGURA 27 - (A) DRX DO rGO1/Ag E rGO2/Ag; (B) ESPECTRO UV-VIS DO rGO1/Ag, rGO2/Ag E rGO JUNTO COM A FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS NANOCOMPÓSITOS; (C) MEV DO rGO1/Ag E (D) MEV PARA rGO2/Ag.



FONTE: O autor (2019).

Além dos materiais de Ag descritos outro material também foi sintetizado, o rGOSHAg. A síntese do rGOSHAg foi confirmada e caracterizada por MEV, espectroscopia Raman e DRX, conforme ilustrado na FIGURA 28. Pelas imagens de MEV, FIGURA 28(A) e (B) confirma-se a presença de regiões com características distintas com a típica estrutura de folhas amassadas do grafeno e também a presença de aglomerados indicando a presença de Ag. No espectro apresentado, observam-se as bandas características de materiais gráfiticos, já descritas anteriormente (bandas D, G e D') e, a partir delas, foi possível encontrar a razão entre I_D/I_G igual a $3,67 \pm 0,40$ para rGOSHAg, maior que os descritos para seus precursores: GO = $3,18 \pm 0,12$ e GOSH = $3,54 \pm 0,47$, confirmando a modificação do material. Pelo DRX (FIGURA 28(D)) nota-se a presença dos picos da Ag atribuídos aos planos cristalinos (111) e (200).

FIGURA 28 - CARACTERIZAÇÃO DO FILME FINO DE rGOSHAg (A) e (B) MEV, (C) RAMAN e (D) DIFRATOGRAMA DE RAIO-X.



FONTE: O autor (2019).

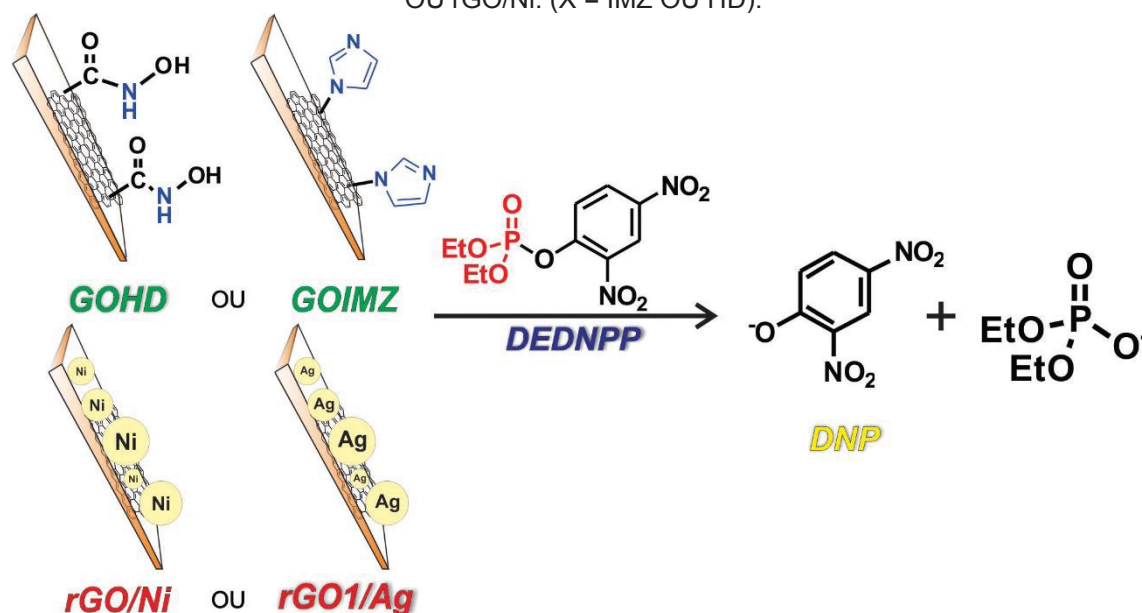
Em resumo, todas as caracterizações indicam a síntese bem-sucedida dos nanocompósitos. Os materiais como descritos apresentam características diferentes resultado do efeito passivador do rGO nas NPs formadas, pois precursores de carbono (GO, rGO) podem atuar como sítios de nucleação para o crescimento de NPs, controlando assim seu tamanho, distribuição e forma. Em muitos casos, essa abordagem mostrou propriedades aprimoradas, devido a efeitos sinérgicos ampliando assim as aplicações.^{62; 63}

3.3 NANOCATALISADORES PARA DESTRUIÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

Os filmes funcionalizados covalentemente GOIMZ e GOHD e os nanocompósitos rGO1/Ag e rGO/Ni foram aplicados como nanocatalisadores na desfosforilação da molécula modelo, DEDNPP. A reação foi acompanhada pela formação do DNP produto da degradação do DEDNPP (FIGURA 29) monitorada por UV-Vis pela mudança de coloração. Importante salientar que as reações heterogêneas apresentam comportamento de pseudo-primeira ordem. A reação foi

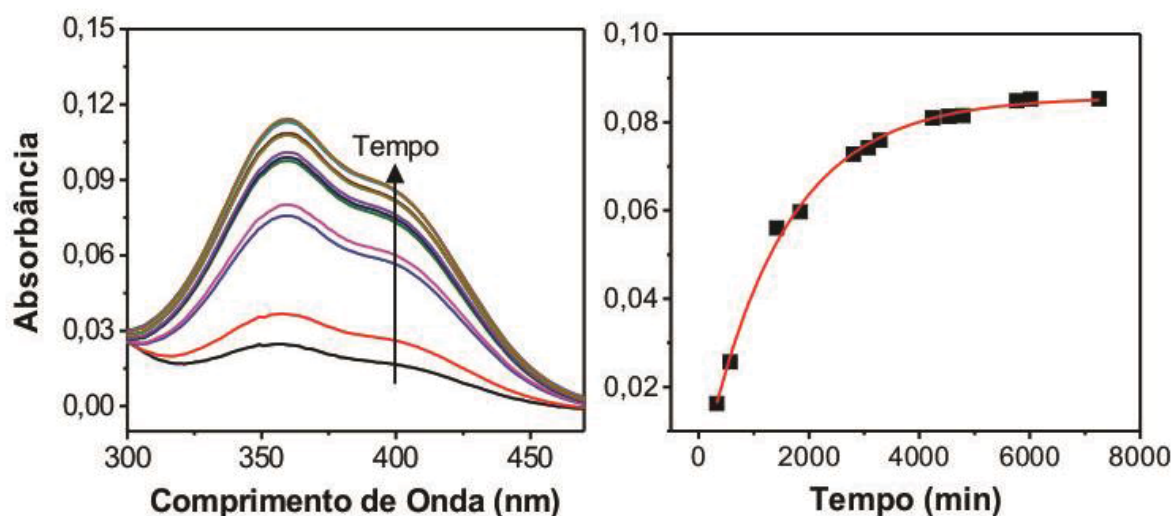
realizada com o filme depositado sobre o substrato de vidro, no qual o material foi imerso na solução com o organofosforado de interesse sob agitação. A reação, conforme discutido na metodologia, foi acompanhada em diferentes intervalos de tempo por UV-Vis em 400 nm. Os espectros e o perfil cinético estão ilustrados na FIGURA 30 para o GOIMZ, esse comportamento é também representativo para os GOHD, rGO1/Ag e rGO/Ni. A resposta catalítica foi primeiramente obtida e confirmada com os filmes finos, indicando assim o possível uso como nanocatalisadores. A avaliação catalítica do filme foi realizada por meio do ajuste do perfil cinético obtido e comparando o valor de k_{obs} obtido com o da hidrólise espontânea da mesma reação com o material na forma de pó e/ou outros catalisadores.

FIGURA 29 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP COM O GOIMZ, GOHD, rGO1/Ag OU rGO/Ni. (X = IMZ OU HD).



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 30 - ESPECTROS OBTIDOS COM O TEMPO E O PERFIL CINÉTICO TÍPICAMENTE OBTIDO EM 400 NM PARA REAÇÃO DO GOIMZ COM DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5, 23°C , DEDNPP $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME $7,5 \text{ cm}^2$ E 2 CAMADAS.



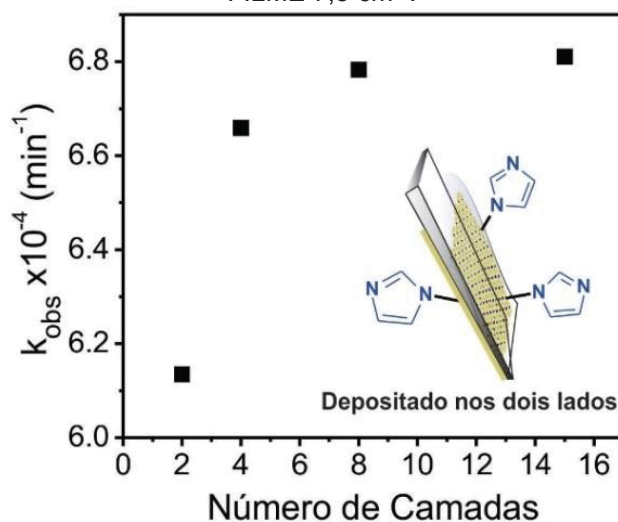
FONTE: O autor (2019).

Antes de iniciar o estudo catalítico dos filmes finos, foi realizado um estudo do número de camadas do filme fino GOIMZ para aprimorar a aplicação. Primeiramente, a deposição aqui descrita utiliza o substrato na posição vertical com ambos os lados sendo cobertos pelo filme presente na interface L/L. O modelo comum descrito em trabalhos prévios do nosso grupo utiliza o substrato na posição horizontal, sendo depositado em apenas um dos lados.⁶³ Como esperado o filme depositado em ambos os lados apresentou uma constante de velocidade maior em relação ao substrato apenas com um lado (valor para ambos os lados $k = 6,1 \times 10^{-4}$ e com um lado $k = 5,0 \times 10^{-4}$) na degradação do DEDNPP, o que provavelmente está atrelado à maior área ativa disponível para a reação.

Além disso, foi realizado um estudo do número de camadas depositadas em cada lado do substrato, depositando o filme na vertical e em seguida o material foi seco e o processo foi repetido até atingir o número de camadas de interesse. Na FIGURA 31, está apresentado o efeito do número de camadas na constante de velocidade k_{obs} para a reação do GOIMZ com DEDNPP. O comportamento observado foi de uma exponencial com o aumento do k_{obs} com o aumento do número de camadas, fato provavelmente devido ao aumento de sítios ativos disponíveis. Pode-se observar que há um aumento significativo entre 2 e 4 camadas e após esse valor atinge um possível platô com estabilização da k_{obs} . A limitação do aumento pode ser devido ao início do empilhamento do filme, bloqueando sítios ativos, sem permitir

assim o acréscimo de novos pontos reativos para a reação. Portanto, adotou-se para os estudos futuros, os filmes contendo 4 camadas.

FIGURA 31 - EFEITO DO NÚMERO DE CAMADAS PARA O FILME FINO DE GOIMZ DEPOSITADO EM AMBOS OS LADOS DO SUBSTRATO NA REAÇÃO COM DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5, 23°C , DEDNPP $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME $7,5 \text{ cm}^2$.



FONTE: O autor (2019).

Após confirmar o número ideal de camadas, partiu-se para avaliar em detalhe a atividade catalítica dos materiais. A TABELA 5 apresenta a atividade catalítica dos nanocatalisadores avaliados na destruição do DEDNPP em pH 8,5. Dados anteriores¹⁶³ indicaram que as condições ótimas para grupos IMZ e HD são acima de pH 7,5, pois acima desse tem-se os grupos funcionais desprotonados e mais reativos frente ao OFs. No caso do GOIMZ, espera-se um pK_a para desprotonação do grupo IMZ entre 6,5-7,0.¹⁶³ Já para o GOHD, é conhecido que o pK_a de ácidos hidroxâmicos podem variar entre 6,5-10,0,¹⁸² então adotou-se também pH 8,5 para fins comparativos com o GOIMZ e também para evitar pHs maiores.

As constantes cinéticas de segunda ordem foram obtidas do ajuste e correlacionadas com a massa de nucleófilo ancorado (k_{ativo}) e também pela massa total do catalisador (k), conforme descritos na TABELA 5. Esses valores foram normalizados e apresentados em relação à massa de catalisador, assim como o incremento em relação à hidrólise não-catalisada, como forma de facilitar a comparação entre as amostras.

TABELA 5 - DESEMPENHO CATALÍTICO DOS NANOCATALISADORES COM O DEDNPP. CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 0,01 mol L⁻¹, pH 8,5, 23 °C, DEDNPP $6,26 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, ÁREA DO FILME 7,5 cm².

	Constante de Velocidade			Comparativo	
	$k_{\text{obs}}, \text{min}^{-1}$	$k, \text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$	$k_{\text{ativo}}, \text{g}^{-1}\text{min}^{-1a}$	$k_{\text{ativo}}/\text{KH}_2\text{O}$	$k_{\text{ativo}}/k_{\text{API}}$
GOIMZ(pó)^a	$1,1 \times 10^{-4}$	0,11	0,6	$1,0 \times 10^6$	0,9
GOSH^b			9,6	$3,3 \times 10^6$	---
GOIMZ*	$6,7 \times 10^{-4}$	11,6	31,3	$4,0 \times 10^6$	44,7
GOHD*	$6,9 \times 10^{-4}$	12	76,9	$9,8 \times 10^6$	---
rGONi*	$7,5 \times 10^{-4}$	6,3	13,4	$1,7 \times 10^6$	---
rGO1/Ag*	$7,5 \times 10^{-4}$	0,9	1,4	2×10^5	---

*Este trabalho; ^aHostert *et al.*,¹⁶³ ^bFonsaca *et al.*⁵⁶ k é a razão de k_{obs} pela massa total do catalisador (GOIMZ e GOHD 0,11 mg; rGONi 0,12 mg e rGO1/Ag 0,78 mg) ; k_{ativo} produto da razão do k_{obs} pela massa de catalisador, considerando os grupos ativos do catalisador por meio da caracterização de TGA para os materiais funcionalizados a perda de massa dos grupos próximos a 400 °C e o resíduo para os nanocompósitos.

Ao analisar a constante de velocidade k_{obs} , o filme de GOIMZ apresenta um valor mais elevado que o mesmo material na forma de pó descrito em trabalhos prévios do nosso grupo.¹⁶³ O incremento na atividade catalítica pode ser correlacionado ao maior número de sítios catalíticos atribuído a metodologia interfacial que aumenta a área. Além disso, o filme fino utiliza uma quantidade menor de catalisador (~0,0575 mg) em comparação ao material sólido (~1,0 mg). A diferença de massa pode ser notada na catálise que considera os grupos reativos obtidos pelo TGA, nomeado k_{ativo} , o que deixa ainda mais evidente a alta atividade para o GOIMZ e GOHD. Ao comparar com a reação espontânea os nanocatalisadores apresentam um incremento catalítico de $4,0 \times 10^6$, $9,8 \times 10^6$, $1,7 \times 10^6$ e 2×10^5 para GOIMZ, GOHD, rGO/Ni e rGO1/Ag, respectivamente. Outro fator importante para se analisar é a razão entre a reação homogênea do API com o DEDNPP e do nanocatalisador ($k_{\text{ativo}}/k_{\text{API}}$). Nesse caso, $k_{\text{ativo}}/k_{\text{API}}$ apresenta um resultado inesperado, pois espera-se que a reação heterogênea tenha uma velocidade de reação menor que a homogênea.^{183; 184} Entretanto, com o GOIMZ a reação heterogênea foi aproximadamente 45 vezes mais rápida que a homogênea utilizando somente o API, corroborando o elevado potencial do nanocatalisador sintetizado nesse trabalho.

No geral, a reação heterogênea avaliada com os nanocatalisadores sugere um efeito sinérgico dos grupos ancorados com a estrutura do GO. É importante ressaltar que o GO puro não possui atividade catalítica significativa, evidenciando o potencial do material como nanocatalisador. Observa-se que os melhores incrementos catalíticos foram obtidos com o filme GOHD, cuja preparação ainda não foi reportada

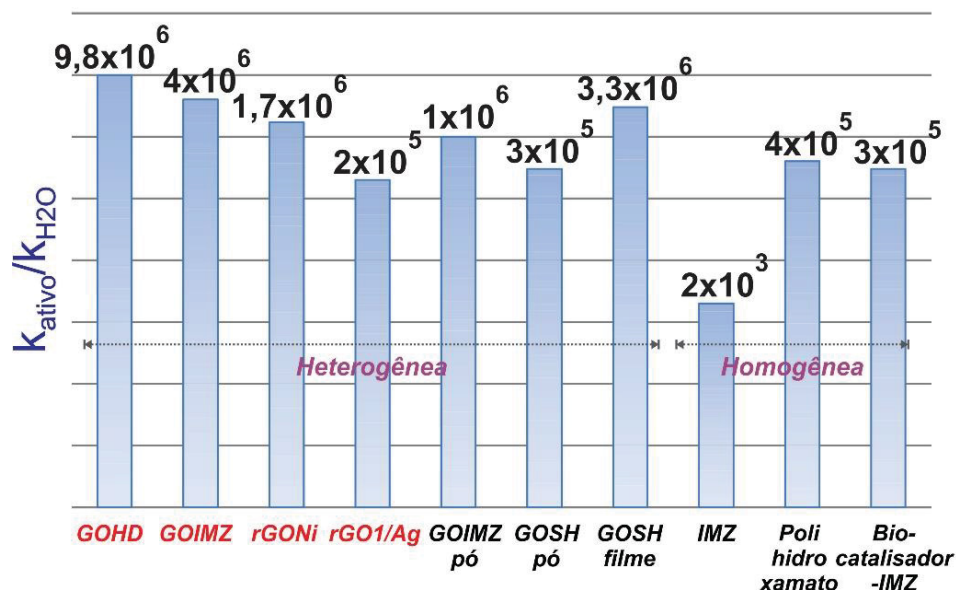
na literatura (nem na forma de pó). Não foi possível uma comparação com o precursor hidroxilamina, pois se sabe que este possui pKa (em torno de 6)¹⁸⁵ diferente dos ácidos hidroxâmicos entre 6,5 a 10,0 (como no caso do GOHD),¹⁸⁶ logo, possuem reatividades distintas e a comparação fica dificultada.

Importante salientar também a atividade catalítica para os materiais de nanocompósitos indicando um papel das NPs presentes nos filmes. Além da constatação da atividade catalítica, há uma diferença na reatividade de ambos os materiais Ni e Ag (sendo Ni melhor).

A FIGURA 32 apresenta os incrementos catalíticos, descritos na TABELA 5, para a reação de desfosforilação do DEDNPP com diferentes catalisadores reportados na literatura e comparados com o aplicado nesse trabalho destacado em vermelho. O nanocatalisador GOHD apresentado nesse trabalho apresenta o maior incremento catalítico até o momento reportado, inclusive comparando com catalisadores homogêneos e os materiais de natureza complexa, como os polímeros. Os resultados catalíticos aqui descritos são melhores que o filme fino GOSH desenvolvido em nosso grupo por uma rota semelhante.⁵⁶ Além disso, vale destacar a eficiência do grafeno como suporte, pois os resultados obtidos foram melhores que os funcionalizados com os mesmo grupos da literatura, o polihidroxamato que é formado pela funcionalização do Polihidroxialcanoatos por HD e também a goma arábica funcionalizada com o IMZ.^{142; 187}

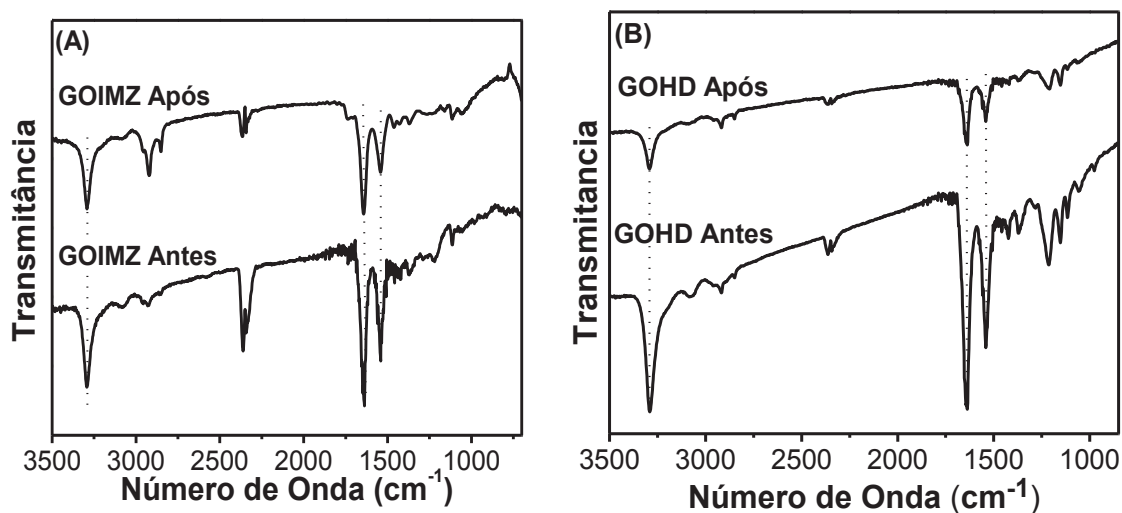
Após os estudos catalíticos, os nanocatalisadores foram caracterizados novamente a fim de verificar possíveis alterações na estrutura do material após a reação. Na FIGURA 33, estão ilustrados os espectros FTIR antes e após o uso do GOIMZ e GOHD na reação de desfosforilação do DEDNPP. É possível verificar a presença das bandas da ligação amídica, características do material funcionalizado, antes e após o uso (1640 cm^{-1} 1542 cm^{-1} e 3290 cm^{-1}). Os espectros FTIR apresentados na FIGURA 33 confirmam a preservação dos filmes, uma vez que não se observam modificações nas bandas amídicas entre os espectros apresentados.

FIGURA 32 - INCREMENTOS CATALÍTICOS ($k_{\text{ATIVO}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$) PARA DIVERSAS REAÇÕES DE DESFOSFORILAÇÃO (HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS) DO DEDNPP. GOIMZ_{PÓ},¹⁶³ GOSH_{PÓ},¹⁴⁴ GOSH_{FILME},⁵⁶ IMZ,¹⁸⁸ POLIHIDROXAMATO,¹⁴² BIOCATALISADOR FUNCIONALIZADO COM IMZ.¹⁸⁷ MATERIAIS DESTACADOS EM VERMELHO CORRESPONDEM AOS RESULTADOS DESSE TRABALHO.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 33 - FTIR DOS NANOCATALISADORES EM ZnSe ANTES DA CATÁLISE E APÓS A CATÁLISE DO DEDNPP COM (A) GOIMZ E (B) GOHD.

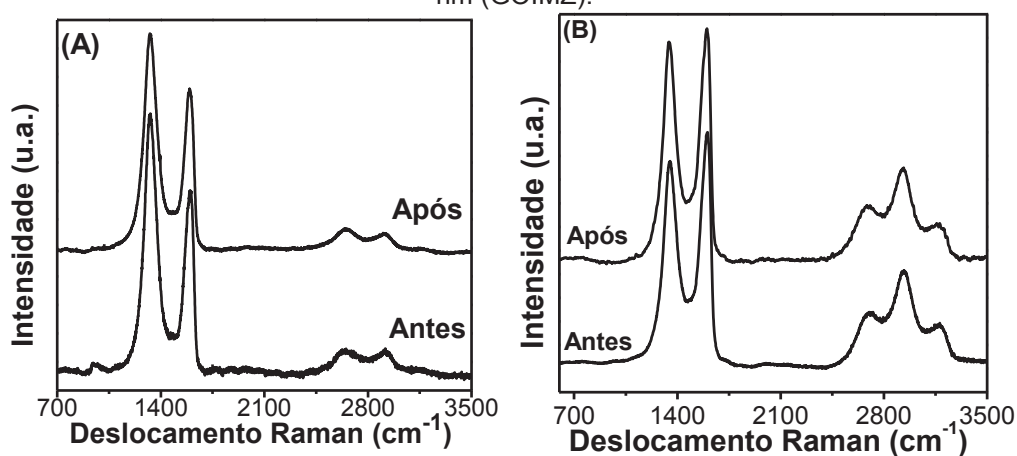


FONTE: O autor (2019).

Outra caracterização realizada após a utilização dos filmes funcionalizados também foi à espectroscopia Raman, conforme ilustrado na FIGURA 34. Os espectros Raman também se mostraram inalterados após a reação, a presença das bandas típicas de materiais baseados em **GO**: banda D, banda G, e banda D', além disso, por meio da razão I_D/I_G confirma a estabilidade dos materiais de $2,06 \pm 0,24$ para $2,06 \pm 0,01$ para o GOHD antes e após, respectivamente e $7,91 \pm 1,0$ para $7,50 \pm 0,8$ para o

GOIMZ antes e após a catálise, respectivamente. A caracterização pós-catálise também foi realizada por meio de imagens de MEV (Figura Anexo) para os nanocatalisadores GOIMZ e GOHD na reação de desfosforilação do DEDNPP. Ambos os materiais apresentam estrutura de folhas amassadas inalteradas como tipicamente encontrada em amostras de GO, indicando não haver alteração significativa na estrutura morfológica dos materiais após a utilização.

FIGURA 34 - ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS FUNCIONALIZADOS GOIMZ E GOHD APÓS A UTILIZAÇÃO COMO NANOCATALISADORES NA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 20 ACUMULAÇÕES, 25 %, DE 10 s. $\lambda = 532,8$ nm (GOHD) E $\lambda = 632,8$ nm (GOIMZ).

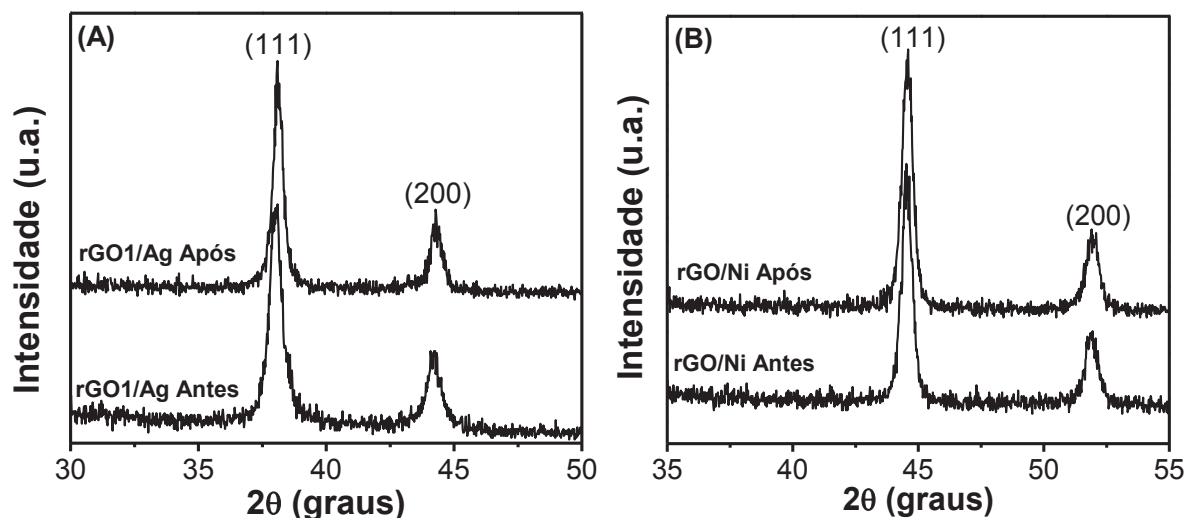


FONTE: O autor (2019).

Além da caracterização pós-reação dos materiais funcionalizados covalentemente também foi realizada a caracterização dos nanocompósitos a fim de averiguar as possíveis modificações estruturais após a reação. A FIGURA 36 ilustra os difratogramas obtidos para as amostras de rGO1/Ag e rGO/Ni antes e após o uso e em ambas as amostras se nota a presença das nanopartículas, devido à presença dos planos (111) e (200) para as amostras de Ag e Ni.

Os valores obtidos para o nanocompósito rGO1/Ag indicam um pequeno aumento do diâmetro médio do cristalito (13,4 nm para 14,4 nm) após a reação com DEDNPP e para a amostra com Ni (15,07 nm para 15,01 nm).

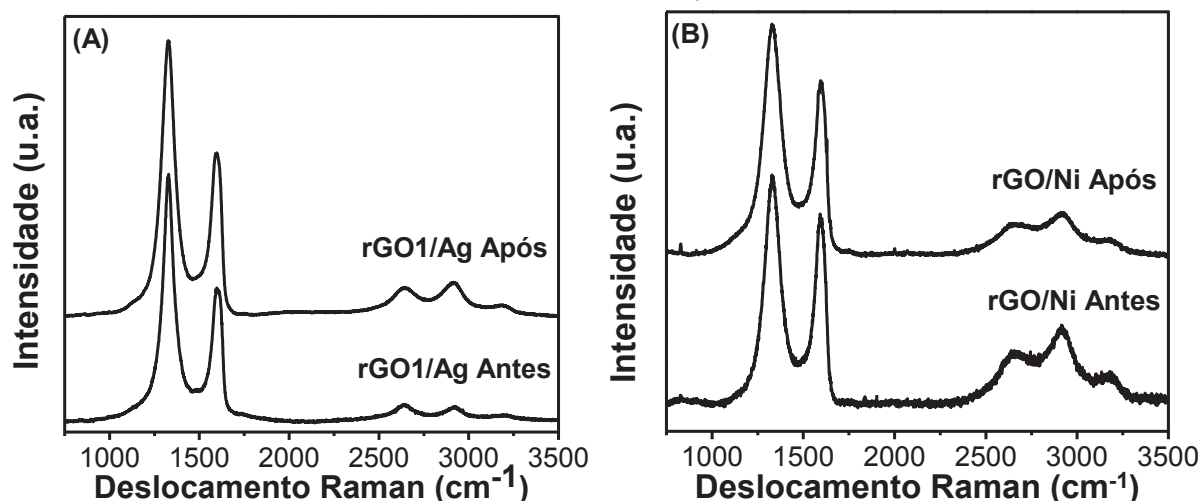
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DOS NANOCOMPÓSITOS (A) rGO1/Ag E (B) rGO/Ni ANTES E APÓS O USO COMO NANOCATALISADORES.



FONTE: O autor (2019).

Os nanocompósitos também foram caracterizados por espectroscopia Raman, conforme ilustrado na FIGURA 36. Os filmes finos de rGO1/Ag e rGO/Ni apresentam as bandas típicas de materiais de carbono, conforme descrito previamente, confirmando a estrutura do rGO presente no material após o uso. Além da presença das bandas do rGO, também foi avaliado a razão I_D/I_G dos materiais a fim de avaliar uma possível mudança estrutural: $2,98 \pm 0,13$ (Antes) e $2,98 \pm 0,24$ (Após) para o rGO1/Ag e $2,53 \pm 0,27$ (Antes) e $3,72 \pm 0,84$ (Após) para o rGO/Ni. A razão I_D/I_G para o nanocompósito de Ag não alterou, indicando a estabilidade do material, diferente do nanocatalisador com Ni que apresentou um aumento da razão, provavelmente ligado a um aumento do número de defeitos.

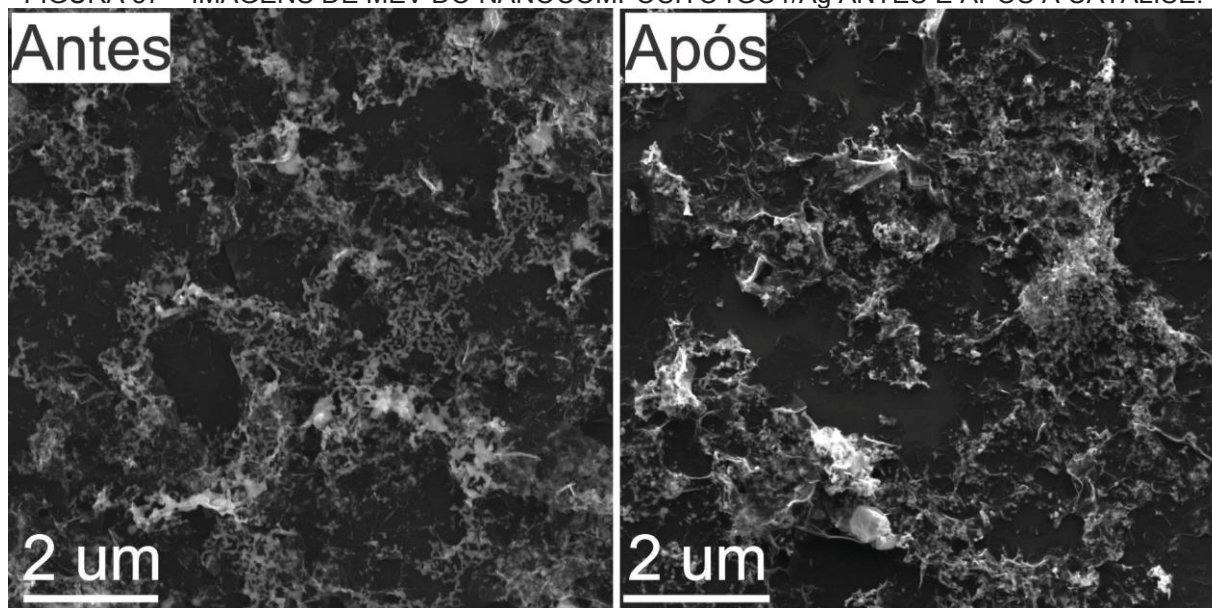
FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS rGO1/Ag e rGO/Ni ANTES E APÓS A CATÁLISE. $\lambda = 632,8$ nm.



FONTE: O autor (2019).

Além da caracterização por espectroscopia Raman os nanocatalisadores também foram avaliados por MEV. A FIGURA 37 ilustra as imagens do rGO1/Ag antes e após catálise. É possível observar presença das folhas amassadas em ambas as imagens, além de regiões de alto brilho, provavelmente de estruturas de Ag. Além dessas imagens de MEV, também foi realizado um mapeamento elementar por EDS que corrobora as estruturas de Ag após uso.

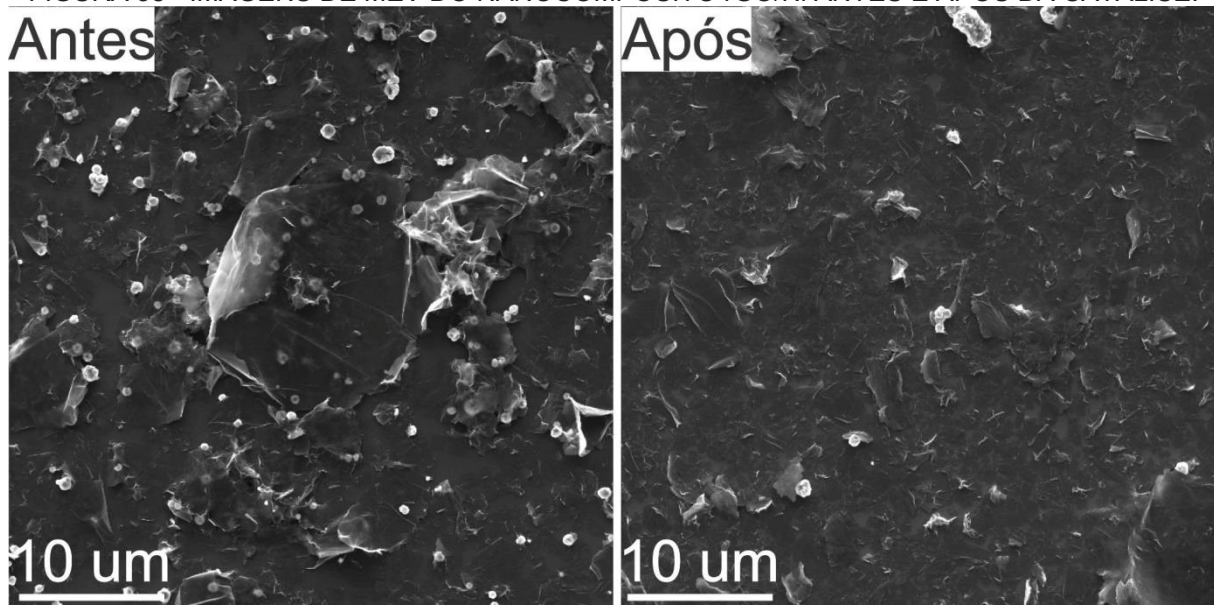
FIGURA 37 – IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO rGO1/Ag ANTES E APÓS A CATÁLISE.



FONTE: O autor (2019).

A caracterização por MEV também foi realizada para o nanocompósito rGO/Ni antes e após o uso como nanocatalisadores conforme descrito na FIGURA 38. Nessa, é possível notar a presença das folhas amassada típicas de materiais de grafeno, além disso, nota-se uma redução das partículas sobre a superfície do material, indicando provavelmente uma diminuição das espécies de Ni após a utilização. A caracterização do nanocatalisador rGO/Ni após o uso também foi avaliada por EDS (Figura em Anexo). Primeiramente, nota-se pelo mapeamento de carbono que as regiões mais espessas espalhadas pela superfície são compostas por carbono possivelmente indicando a presença de grafeno nessas regiões, e regiões mais claras com aglomerados compostas majoritariamente por espécies de Ni corroborando a caracterização prévia das nanopartículas que indicam esferas na escala dos micrômetros.

FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO rGO/Ni ANTES E APÓS DA CATÁLISE.



FONTE: O autor (2019).

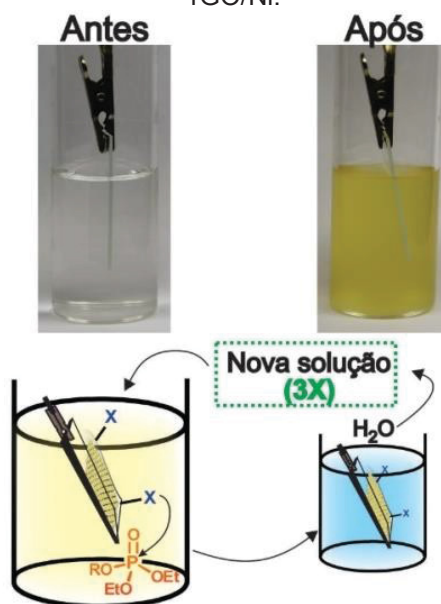
A reciclagem dos nanocatalisadores GOIMZ, GOHD, rGO1/Ag e rGO/Ni foi confirmada pela reutilização consecutiva (3 vezes) na reação com DEDNPP, conforme ilustrado na FIGURA 39. O procedimento nesse caso ocorreu com a substituição da solução com uma nova alíquota do DEDNPP. É possível observar o fim da reação com o surgimento da coloração amarela, devido ao produto fenólico conforme destacado na fotografia da FIGURA 39. Além disso, nota-se que não houve uma alteração expressiva com o uso consecutivo da constante de velocidade, confirmando a reciclagem dos nanocatalisadores (ilustrados na TABELA 6).

TABELA 6 - VALORES DE k_{obs} PARA O REUSO DOS NANOCATALISADORES DESCRITOS NESSE TRABALHO.

	1º Uso	2º Uso	3º Uso
GOIMZ	$6,13 \times 10^{-4}$	$8,41 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-4}$
GOHD	$7,06 \times 10^{-4}$	$6,65 \times 10^{-4}$	$6,82 \times 10^{-4}$
rGO1/Ag	$7,5 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-4}$
rGO/Ni	$7,5 \times 10^{-4}$	$6,21 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 39 - PROCEDIMENTO DE REUSO DO NANOCATALISADOR GOIMZ, GOHD, rGO1/Ag E rGO/Ni.

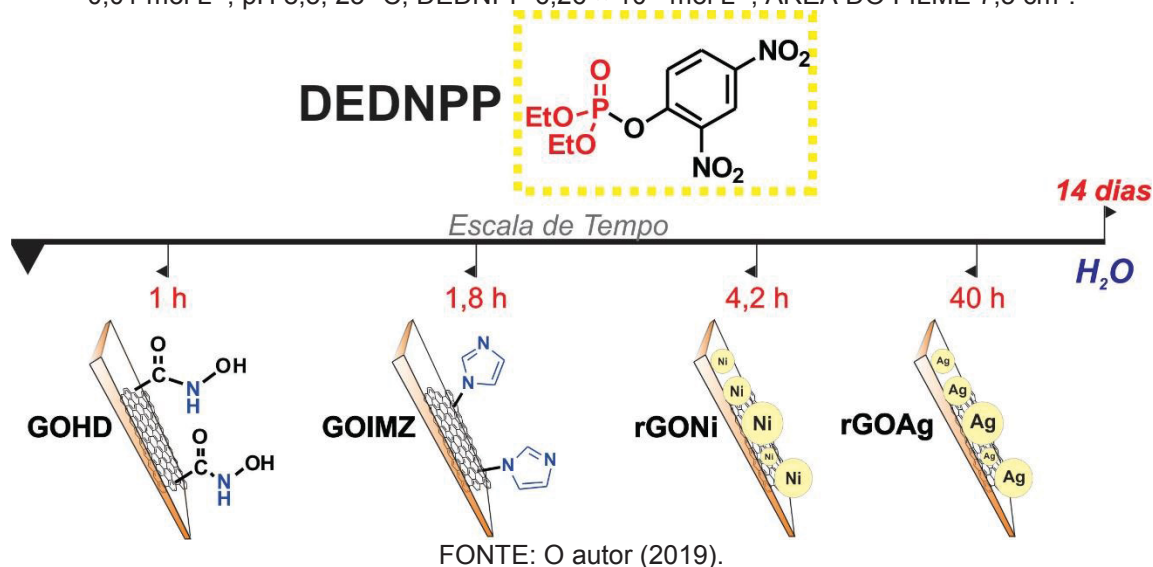


FONTE: O autor (2019).

Tais resultados demonstram o elevado potencial dos materiais como catalisadores de OF. Os filmes finos apresentam elevado incremento catalítico, devido a uma maior disponibilidade das folhas de GO para a funcionalização no substrato, corroborando os termogramas que indicaram o maior grau de funcionalização se comparado com outras rotas sintéticas semelhantes já desenvolvidas pelos grupos GQM e GCC com o material na forma de pó.¹⁴⁴ Outro fator que merece ser destacado para o elevado incremento catalítico é o efeito sinérgico dos grupos ancorados com o GO. Essa combinação resulta em uma possível adsorção do DEDNPP no catalisador, devido à interação do GO com o OF^{28; 189} possibilitando assim a reação com os grupos funcionais presentes na superfície do GO.

A fim de avaliar essa elevada reatividade frente a molécula do DEDNPP, a FIGURA 40 ilustra o tempo que as reações levam, considerando 5 tempos de meia vida para os catalisadores estudados utilizando 1 mg de cada filme fino. O DEDNPP tem sua clivagem espontânea (em água) que leva cerca de 15 dias reduzida para 1,0 h, 1,8 h, 4,2 h e 40 h com o GOHD, GOIMZ, rGO/Ni e rGO1/Ag, respectivamente.

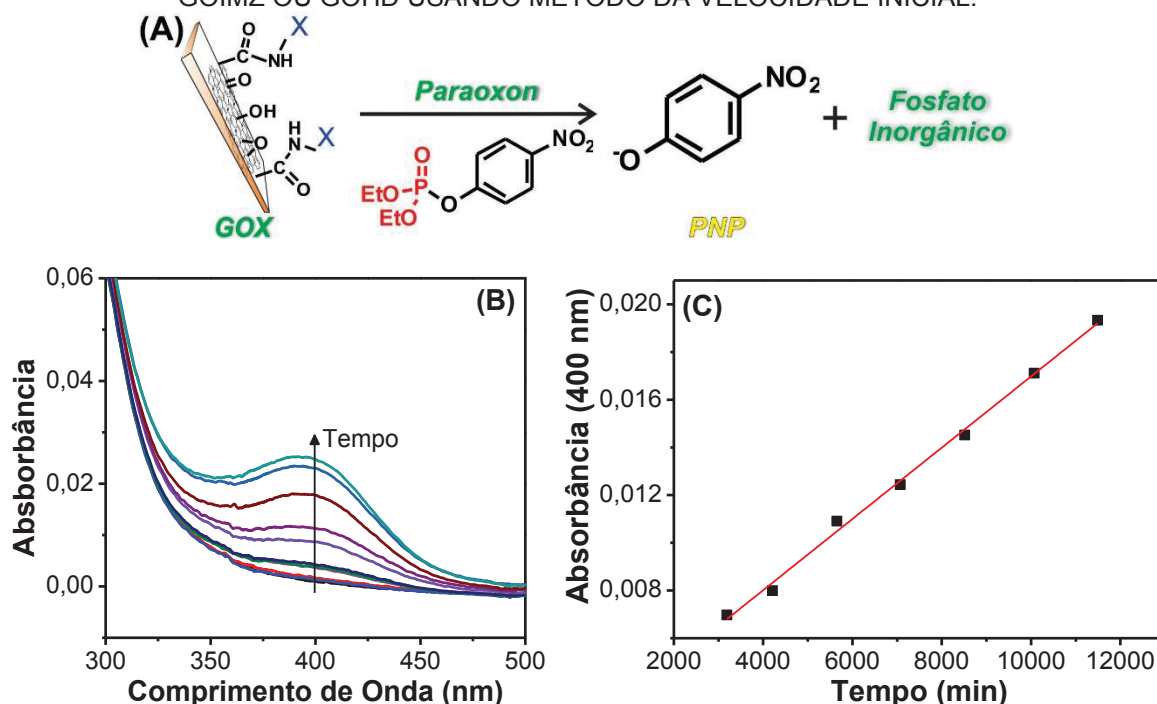
FIGURA 40 - TEMPO DE MEIA VIDA COMPARATIVO ($5 t_{1/2}$) PARA O DEDNPP UTILIZANDO: GOIMZ, GOHD, rGO/Ni E rGO1/Ag (1 mg). CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5, 23°C , DEDNPP $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME $7,5 \text{ cm}^2$.



Devido à alta reatividade do catalisador frente à molécula modelo DEDNPP, o GOIMZ e GOHD foram testados com um pesticida, o Paraoxon, conhecido por sua alta estabilidade (tempo de meia vida = 1 milhão de anos).^{190; 191} O pesticida foi escolhido devido à sua alta toxicidade¹⁹² e apesar do seu uso ser proibido no Brasil, ainda é encontrado nos alimentos, sendo capaz de causar aberrações cromossômicas e quebras de DNA nos seres humanos.^{193; 194} Devido ao alto potencial nocivo à saúde humana, medidas são necessárias para degradar os estoques desses agentes, bem como, desenvolver sensores para monitorar o uso indiscriminado.

Dessa forma, a formação do produto da reação, fenolato (PNP), foi acompanhada por UV-Vis em 400 nm conforme descrito na FIGURA 41 na qual exemplifica a reação do nanocatalisador com o pesticida e os espectros obtidos em diferentes intervalos de tempo e seu perfil cinético. O método para acompanhamento da cinética e obtenção do k_{obs} nesse caso foi realizado por meio do método da velocidade inicial, que é baseado na inclinação da reta nos pontos iniciais da degradação do Paraoxon obtidos por UV-Vis, FIGURA 41(B e C); o valor obtido é comparado com uma reação de degradação do mesmo pesticida consolidada na literatura.

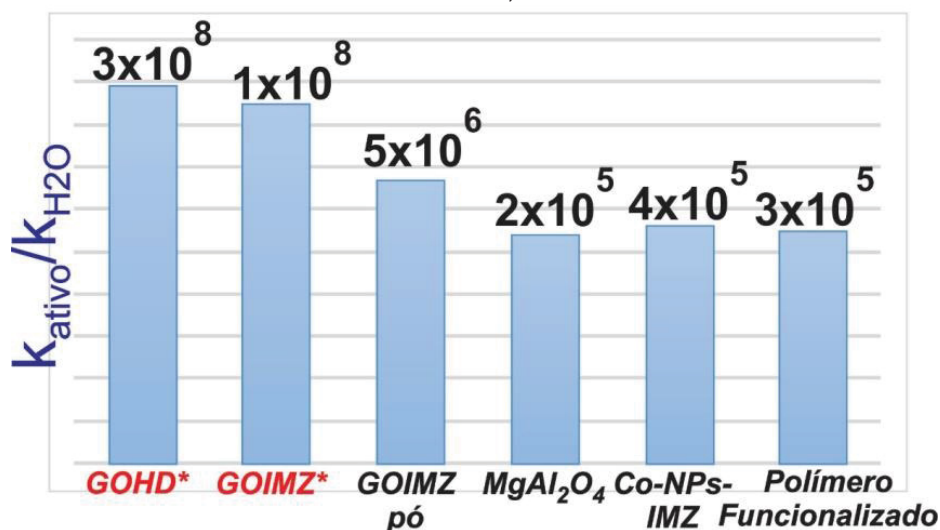
FIGURA 41 - (A) REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO PARAOXON (B) ESPECTROS ILUSTRATIVOS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO PARAOXON CONDIÇÕES DE MEDIDA: SOLUÇÃO TAMPÃO KHCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5, 23°C , PARAOXON $6,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ÁREA DO FILME $7,5 \text{ cm}^2$ E 4 CAMADAS. (C) PERFIL CINÉTICO OBTIDO COM O NANOCATALISADOR GOIMZ OU GOHD USANDO MÉTODO DA VELOCIDADE INICIAL.



FONTE: O autor (2019).

Assim, a desfosforilação do Paraoxon apresentou uma constante de velocidade de k_{ativo} de $0,7 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $2,0 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para GOIMZ e GOHD, respectivamente, considerando os grupos reativos conforme descrito na TABELA 5. Na FIGURA 42, estão ilustrados os incrementos catalíticos ($k_{\text{ativo}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$) pelo mesmo método descrito previamente para o DEDNPP, só que nesse caso foi considerado a constante de hidrólise da reação espontânea ($k_{\text{H}_2\text{O}}$) para o Paraoxon, obtidos com o nanocatalisador junto com outros trabalhos descritos na literatura: GOIMZ_{pó} sintetizados por nosso grupo, MgAl_2O_4 aluminato de magnésio, Co-NPs-IMZ nanopartículas de Co modificadas com ácidos graxos e funcionalizadas com IMZ e o polímero poroso funcionalizado com catecol e metalizados por lantânio. Os nanocatalisadores desenvolvidos aqui apresentaram uma alta reatividade frente ao Paraoxon com incremento catalítico na ordem de 10^8 . O resultado é muito relevante, pois valida os nanocatalisadores como uma nova opção de agentes de detoxificação de OF variados.

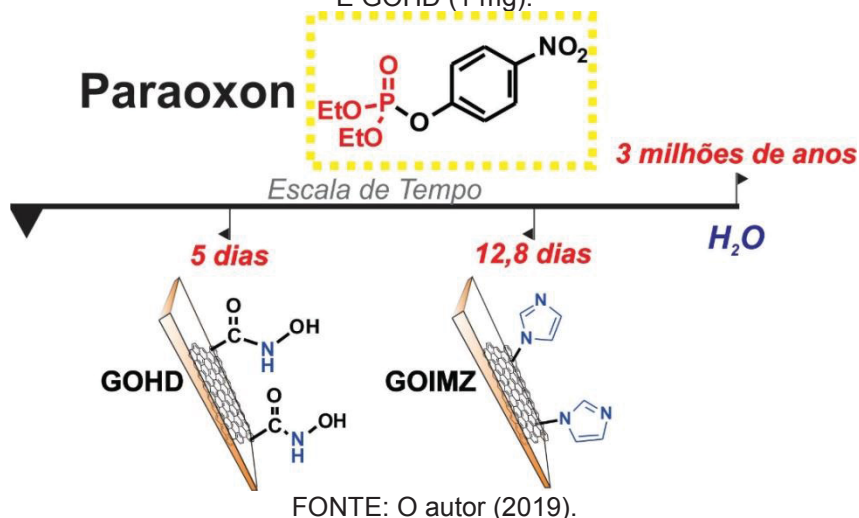
FIGURA 42 - INCREMENTO CATALÍTICO ($k_{\text{ativo}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$) PARA A DEGRADAÇÃO DO PARAOXON.
 *ESTE TRABALHO; GOIMZ_{PÓ}¹⁶³; MgAl₂O₄¹⁹⁵; POLÍMERO ORGÂNICO POROSO
 FUNCIONALIZADO¹⁹⁶; Co-NPs-IMZ.¹⁹⁷



FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 43, é ilustrada uma forma alternativa para comprovar a elevada atividade catalítica dos materiais descritos nesse trabalho, onde é descrito a estimativa de cinco tempos de meia vida na presença de 1,0 mg do GOIMZ e GOHD para a reação de degradação do pesticida junto com o tempo necessário para esse composto se degradar no meio ambiente pela hidrólise espontânea. Considerando o Paraoxon que é menos reativo e com uma vida útil estimada em 516 milhões de anos, o GOIMZ é capaz de promover a degradação em aproximadamente 13 dias e o GOHD em 5 dias. Esses tempos ilustram o elevado potencial para degradação de pesticidas, possibilitando assim uma possível degradação de estoques de armas química/pesticidas em um pequeno intervalo de tempo.

FIGURA 43 - TEMPO DE MEIA VIDA COMPARATIVO ($5 t_{1/2}$) PARA O PARAOXON USANDO GOIMZ E GOHD (1 mg).

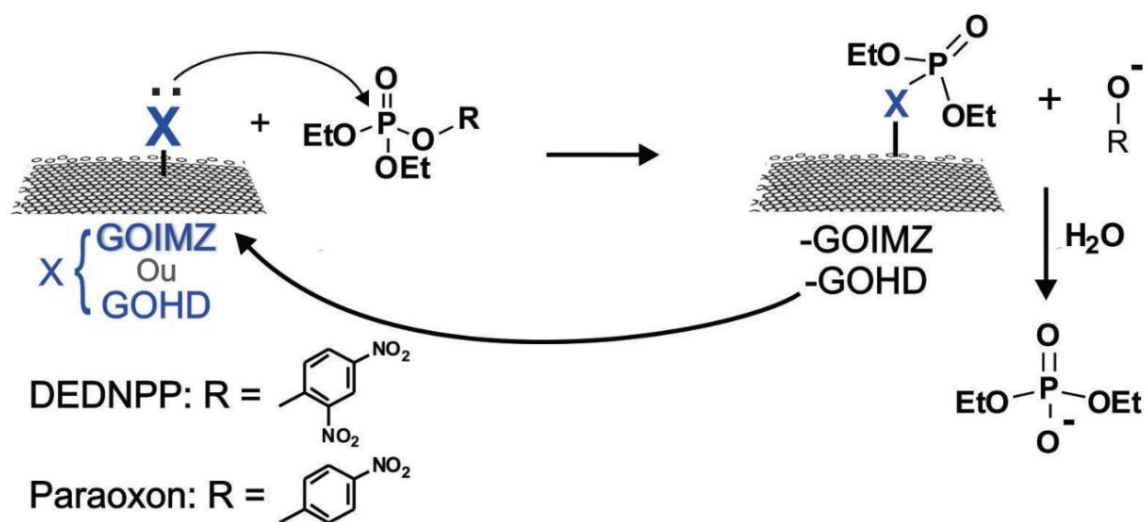


O mecanismo proposto para reação dos nanocatalisadores GOIMZ e GOHD com os OFs Paraoxon e DEDNPP está apresentado na FIGURA 44. Primeiramente, acredita-se que os OFs são adsorvidos na superfície do nanocatalisador, devido à interação de van der Waals com a estrutura de carbono atribuído ao caráter hidrofóbico dos anéis aromáticos dos OFs. Após a atração, a superfície que contém os grupos nucleofílicos reage rapidamente. Baseado em outros trabalhos para a reação com IMZ com diferentes OFs (incluindo o DEDNPP¹⁹⁸ e o Paraoxon¹³⁹) e o HD (DEDNPP¹⁴² e o Paraoxon¹⁹⁹), espera-se que os nucleófilos no GO realizem um ataque no átomo de fósforo por meio do nitrogênio. O intermediário formado é instável, devido à ligação N-P ser lábil,^{187; 188} acarretando na hidrólise regenerando assim o nanocatalisador e formando o ácido fosfórico derivado. No caso do GOHD, existem relatos que mostram que o grupo hidroxamato pode reagir no carbono aromático, formando intermediário C-N.²⁰⁰ No entanto, baseado em outros trabalhos do grupo GCC-UFPR, onde o hidroxamato está ancorado na casca de arroz e goma arábica, espera-se que o ataque ocorra exclusividade no fósforo.

Os mecanismos propostos ocorrem de maneira similar aos sítios catalíticos de enzimas,²⁰¹ e por meio dessa similaridade pode-se considerar o GOX como enzimas artificiais com potencial para o uso terapêutico. Essa propriedade em comum condiciona ao material um potencial de uso como “nanoenzimas”. Não podemos excluir a possibilidade da participação dos grupos oxigenados da superfície dos nanocatalisadores na reação de desfosforilação, por exemplo, por ligações de hidrogênio das hidroxilas da superfície do nanocatalisador com o oxigênio do grupo

fosforila, o qual pode estabilizar o estado de transição, consequentemente, catalisando a reação. Essas possíveis interações também explicam o efeito sinérgico do nanocatalisador.

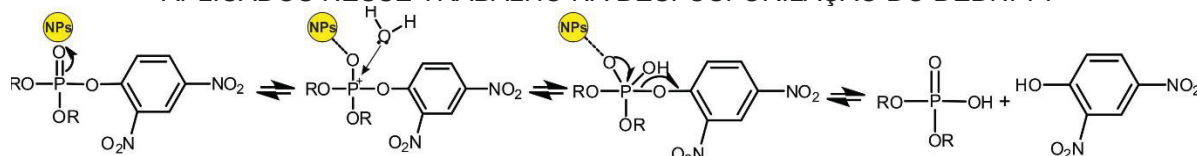
FIGURA 44 - MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP E PARAOXON COM OS NANOCATALISADORES GOIMZ E GOHD.



FONTE: O autor (2019).

Ainda há poucos relatos de como NPs e metais atuam em reações de desfosforilação. O mecanismo de reação nesse caso ainda não está claro e há algumas opções possíveis. A rota esperada de atuação é baseada na complexação do pesticida na superfície do metal por meio de uma ligação com o oxigênio da dupla ligação do fósforo, deslocando a densidade eletrônica e tornando o fósforo mais eletrofílico, induzindo um ataque da molécula de água,^{196; 202} conforme ilustrado na FIGURA 45. Nesse caso, as características da NPs são de elevado interesse, como por exemplo: comportamento como ácido de Lewis, facilidade de coordenação do átomo de oxigênio e possíveis modificações superficiais alterando as interações e consequentemente o mecanismo. Alguns trabalhos já descreveram a atuação do Co^{196} e Si^{202} na desfosforilação com mecanismos similares a esse descrito aqui, entretanto outros estudos ainda se fazem necessários para confirmar essa hipótese.

FIGURA 45 - POSSÍVEL MECANISMO DE ATUAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS E APLICADOS NESSE TRABALHO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



FONTE: O autor (2019).

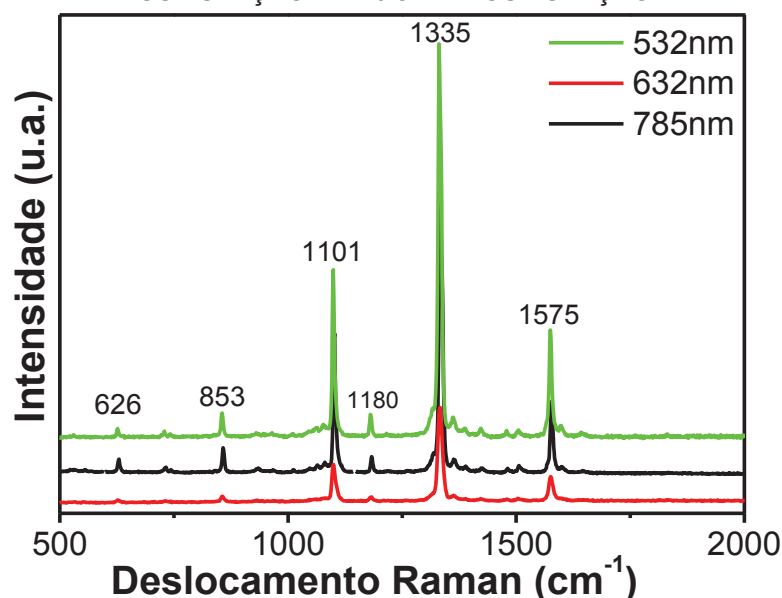
Por fim, é possível afirmar após síntese, caracterização e aplicação dos nanocatalisadores na forma de filme fino que os materiais sintetizados nesse trabalho apresentam elevado desempenho catalítico frente a moléculas modelo como o DEDNPP e, também, utilizando o pesticida e de elevada estabilidade, o Paraoxon. A síntese e aplicação dos materiais abre grande perspectiva para o desenvolvimento de uma nova forma de se degradar os pesticidas do meio, empregando um material prático que pode ser depositado em qualquer substrato e até mesmo em elevadas áreas. Portanto, os resultados descritos nessa primeira parte do trabalho corroboram os trabalhos prévios na literatura que sugerem o elevado potencial da utilização do grafeno como suporte para nanocatalisadores e se aliado com a funcionalização com moléculas de interesse pode abrir uma vasta gama de estudos em diferentes reações.

3.4 SENSOR SERS E DETECÇÃO DO PARAOXON

Além do estudo de degradação de organofosforados, outro objetivo desse trabalho foi o estudo do efeito SERS do nanocompósito rGOSHA_g para o sensoriamento de pesticidas em tempo real por meio de medida *in situ*. Uma das possibilidades nesse sentido é baseada em medidas *in situ* durante a degradação de um pesticida e monitoramento da formação do produto da degradação. De fato, um trabalho anterior mostrou que rGOSHA_g poderia atuar como catalisador e sensor SERS na reação de degradação do substrato modelo DEDNPP.²⁰³ O interesse é estender para um pesticida real e realizar um estudo SERS mais sistemático. No caso do Paraoxon, o pesticida real, o PNP é o produto da degradação, conforme descrito na FIGURA 41. Portanto, a fim de estabelecer um método robusto de sensoriamento do pesticida é necessária a ampla caracterização do PNP. O estudo do efeito SERS do PNP teve início com a caracterização do material na sua forma de pó para identificação de suas bandas e intensidades e para isso o material foi avaliado em diferentes comprimentos de onda, conforme ilustrado na FIGURA 46. No conjunto de

espectros obtidos da FIGURA 46, podemos identificar um conjunto de bandas relativamente simples com bandas características do anel benzênico e também do grupo nitro, conforme descrito na TABELA 7. Por meio da correlação dos dados teóricos com os experimentais, é possível correlacionar com sucesso as bandas apresentadas no material em pó com as atribuições esperadas, além de se observar uma boa concordância de intensidade relativa das três principais bandas em 1335 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} . Além disso, não foi possível destacar efeito ressonante para o PNP em diferentes comprimentos de onda.

FIGURA 46 - ESPECTROS RAMAN DO PNP EM PÓ EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% INTENSIDADE DE LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 10 s E 1 ACUMULAÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

TABELA 7 - ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DO PNP E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS.

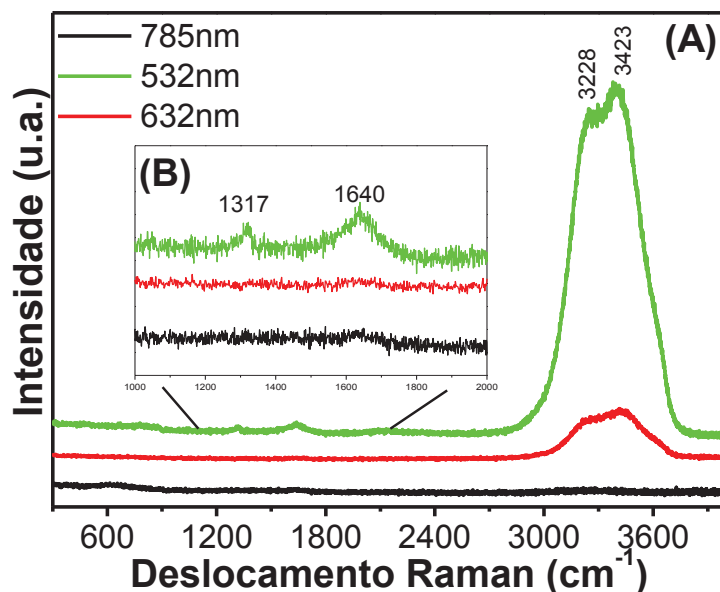
Raman (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Atribuição
626	0,5	$\delta(\phi)$
853	1,2	$\delta(\text{NO}_2)$
1001	4,1	$\nu(\text{C-NO}_2)$
1180	0,4	$\phi(9a)^a$
1335	10	$\nu_s(\text{NO}_2)$
1575	1,7	$\nu(\text{C} = \text{C})$

FONTE: Adaptado de Ando (2005).²⁰⁴ ^aModos de vibração, segundo Varsanyi em anexo.

Além da identificação do material na sua forma sólida, também foi realizada a caracterização por espectroscopia Raman da solução aquosa de PNP ($1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$), ilustrada na FIGURA 47. No conjunto de espectros pode-se observar a

predominância da assinatura da água em 1640 cm^{-1} , devido à deformação angular, e uma banda larga na região de alta frequência entre 3000 e 3700 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos simétrico e assimétrico da água, respectivamente.²⁰⁵ Além da assinatura da água, há a presença de uma banda em 1317 cm^{-1} que corresponde possivelmente ao estiramento simétrico do NO_2 , conforme descrito previamente. Cabe ressaltar a diferença de intensidade para os diferentes comprimentos de onda, resultado condizente com a literatura, que indica o espalhamento de onda como diretamente proporcional à potência da frequência da radiação incidida, explicando assim a visualização da banda em 1317 cm^{-1} somente em 532 nm (maior energia) mesmo utilizando uma solução aquosa que é conhecida por ser um espalhador muito fraco.²⁰⁶

FIGURA 47 - ESPECTROS RAMAN DA SOLUÇÃO DE PNP ($10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% DA INTENSIDADE DO LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 10 s E 1 ACUMULAÇÃO. (A) ESPECTRO COMPLETO E (B) ÁREA APROXIMADA DO ESPECTRO ENTRE 1000 E 2000 cm^{-1} .

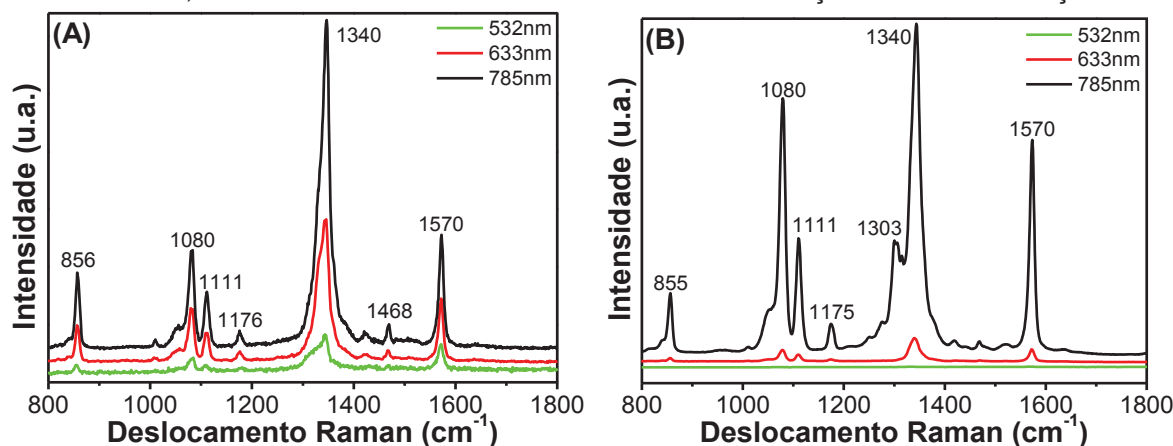


FONTE: O autor (2019).

Feitas a caracterização e identificação das bandas do PNP, foi realizado a identificação do perfil de espalhamento SERS para o PNP com o substrato comercial SERSTrate, formado por nanobastões de Au e também, para fins comparativos, com uma dispersão comercial de nanopartículas de Au de 40 nm gotejada e seca em um substrato de Si/SiO_2 . Nota-se, primeiramente para ambos os conjuntos de espectros tanto com nanopartículas de Au (FIGURA 48(A)) e também para o substrato comercial (FIGURA 48(B)) a assinatura de espectros previamente atribuídos ao PNP. Além disso, não é possível verificar nenhuma diferença significativa do padrão de espectros

ao se utilizar o SERSTrate, indicando assim que as bandas intensificadas do PNP para efeito SERS são condizentes com as bandas obtidas para o material em pó. Ao analisar os espectros da FIGURA 48, verifica-se que o comprimento de onda no infravermelho (785 nm) foi o que apresentou maior intensidade, fato corroborado aos dados da literatura que indicam um maior efeito de ressonância de *plasmon* de superfície localizada no comprimento de onda de 785 nm. Devido a isso, todos os estudos com as NPs de Au ou com os substratos comerciais serão apresentados utilizando o infravermelho como feixe incidente.

FIGURA 48 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} mol L $^{-1}$) SOBRE (A) AuNPs GOTEJADA E SECA EM SUBSTRATO DE Si/SiO $_2$ E (B) SUBSTRATO COMERCIAL SERSTRATE. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 0,5% INTENSIDADE DO LASER E 1 s DE ACUMULAÇÃO E 1 ACUMULAÇÃO.

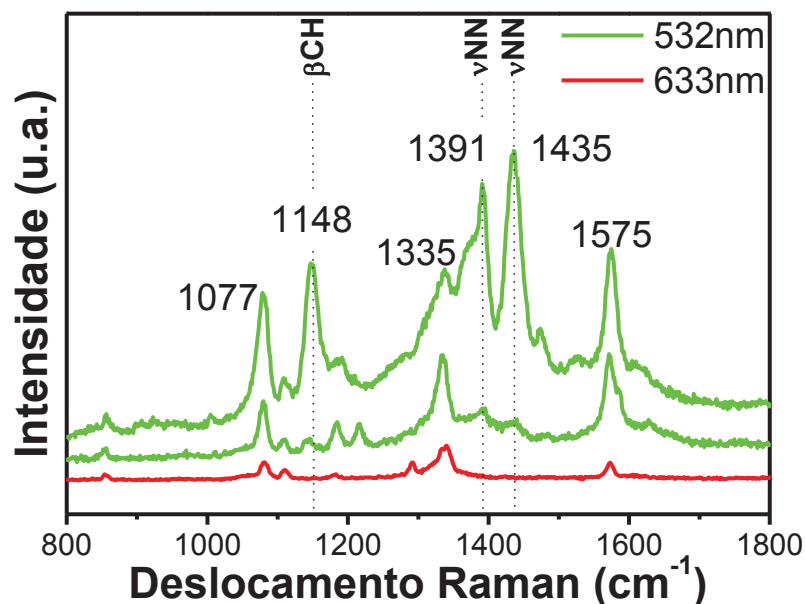


FONTE: O autor (2019).

O efeito SERS do PNP foi então avaliado no nanocompósito rGOSHAg com diferentes comprimentos de onda (532 nm e 633 nm) (FIGURA 49). Ao analisar os espectros, percebe-se a diferença entre os espectros obtidos se comparados com os descritos previamente. Isso é um indicativo de um possível processo de degradação, conforme descrito na literatura.²⁰⁷ Essa alteração é principalmente descrita pelo surgimento das bandas em 1148 cm $^{-1}$ (β C-H), 1391 cm $^{-1}$ (ν NN + ν CC + ν C-H) e 1435 cm $^{-1}$ (ν NN + ν CC + β C-H),²⁰⁸ atribuídas à reação de dimerização do PNP formando o 4-(Fenilazo)fenol, ocasionada pela incidência da energia do laser na amostra, ilustrado na FIGURA 50. Os resultados obtidos utilizando lasers com diferentes comprimentos de onda mostraram uma diferença entre eles e, dessa forma, é possível eliminar a presença de nanopartículas de Ag como fator predominante para a reação. Tais diferenças estão presentes apenas na linha de excitação em 532 nm, conhecida

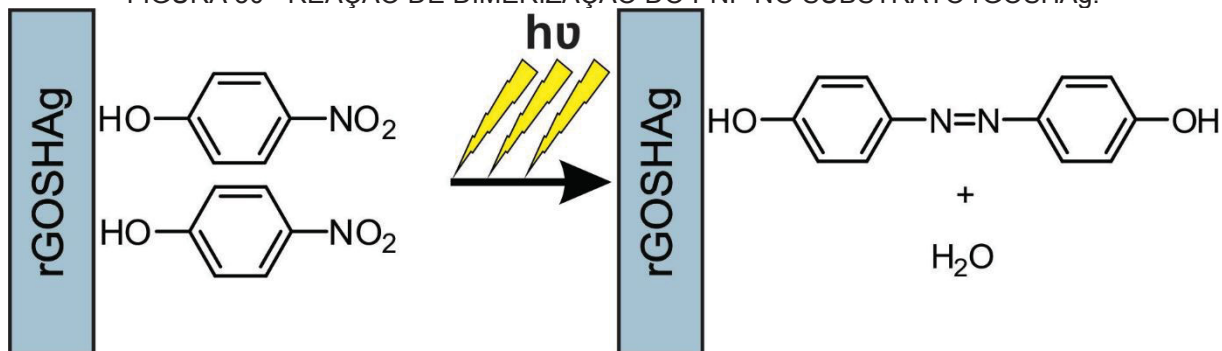
por ter maior efeito de ressonância com as NPs de Ag no nanocompósito, intensificando assim o efeito plasmônico.

FIGURA 49 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} mol L $^{-1}$) SOBRE O NANOCOMPÓSITO rGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 0.5% INTENSIDADE DO LASER E 1 s ACUMULAÇÃO E 1 ACUMULAÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

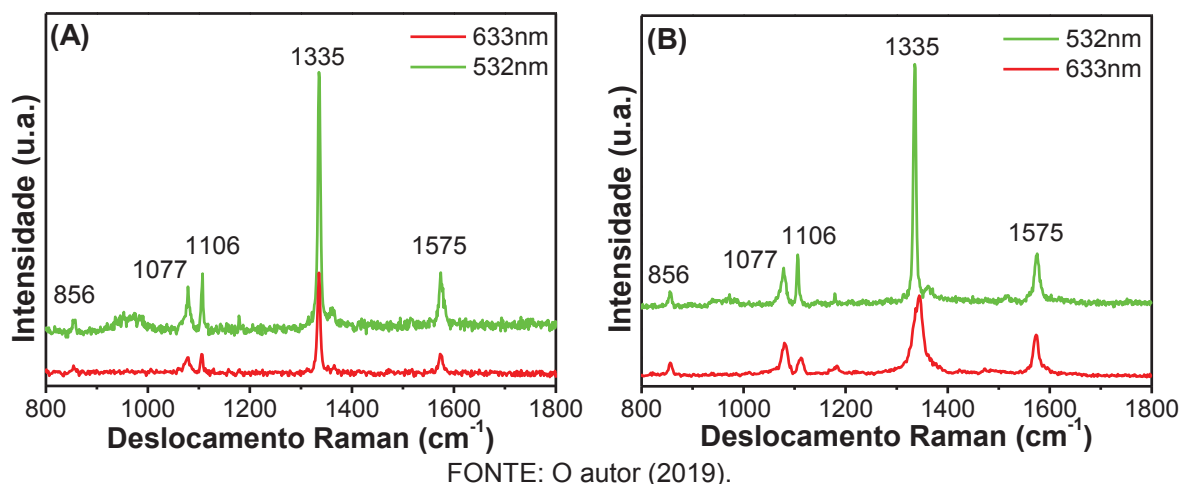
FIGURA 50 - REAÇÃO DE DIMERIZAÇÃO DO PNP NO SUBSTRATO rGOSHAg.



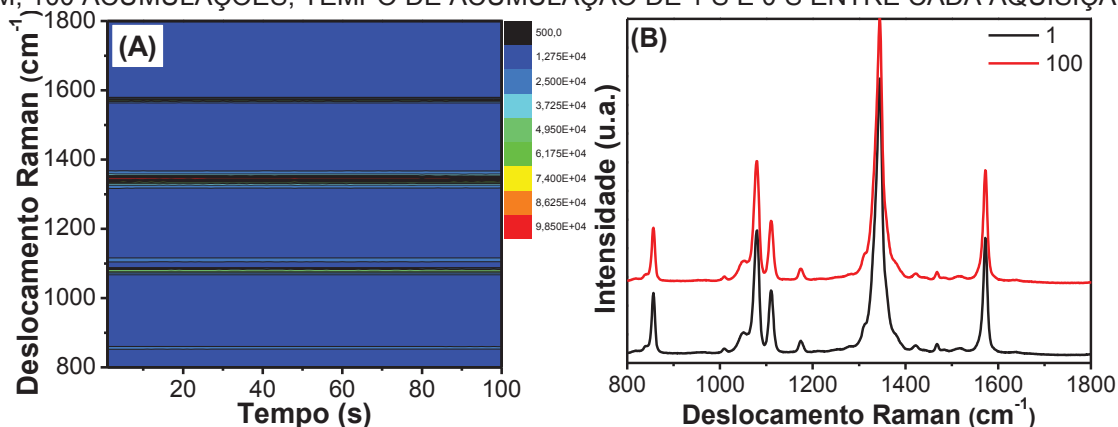
FONTE: O autor (2019).

A fim de confirmar que a dimerização ocorre somente na presença das NPs de Ag, espectros somente com rGO e somente do substrato de Si/SiO $_2$ foram coletados e seguem ilustrados na FIGURA 51. Por meio deles, confirma-se a presença das bandas atribuídas ao PNP em ambos os substratos, indicando a estabilidade do material.

FIGURA 51 - ESPECTROS RAMAN DO PNP (10^{-3} MOL L $^{-1}$) GOTEJADOS EM SUBSTRATO DE (A) Si/SiO $_2$ E (B) rGO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. CONDIÇÕES DA MEDIDA 0,5% INTENSIDADE DE LASER COM TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1S.



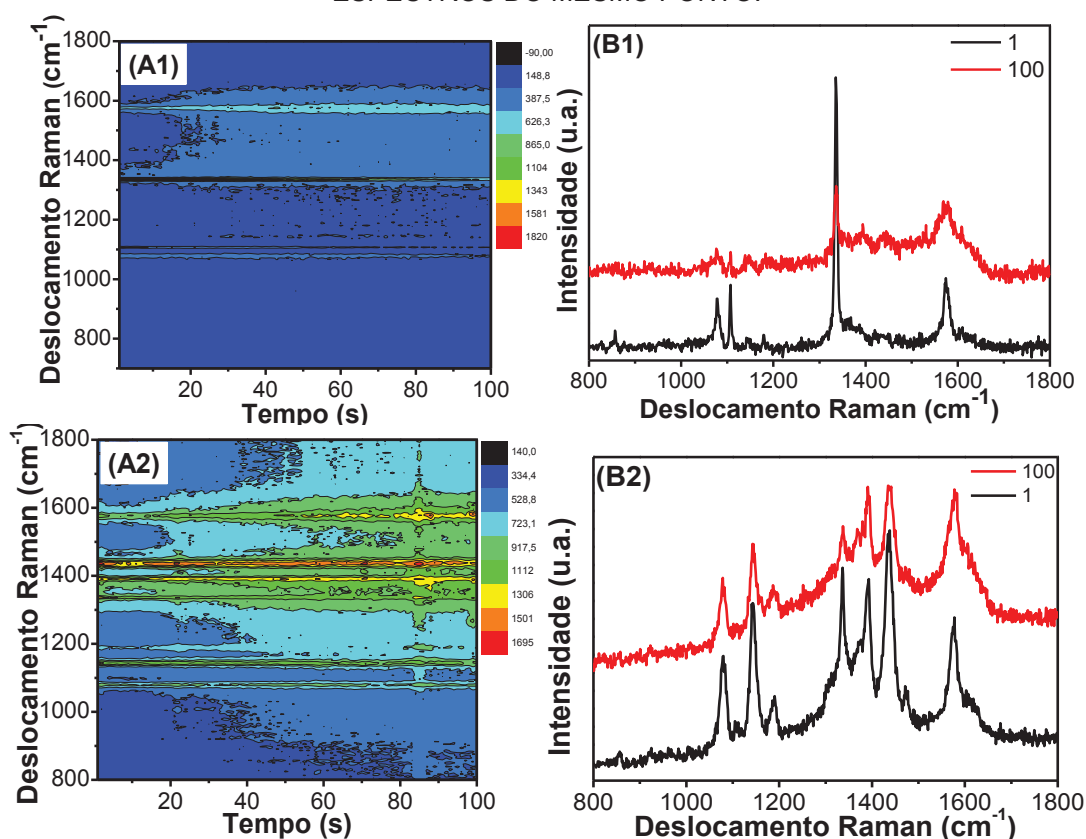
Medidas de mapeamento Raman dos substratos SERSTRate e rGOSHAg foram realizadas na presença do PNP. Foram adquiridos 100 espectros consecutivos em um mesmo ponto, com 1 s de acumulação para cada medida, sem tempo de intervalo entre cada acumulação, resultando nos gráficos presentes nas FIGURAS 52 e 53. O mapeamento com o substrato comercial ilustrado na FIGURA 53 apresenta uma elevada estabilidade do PNP, sem nenhum sinal de dimerização. A FIGURA 52(B) mostra o primeiro e o centésimo espectro, confirmando que são praticamente idênticos, o que confirma a estabilidade do PNP frente a substratos com Au.



O comportamento de conversão de PNP para dímero também foi avaliado para o nanocompósito rGOSHAg, conforme ilustrado na FIGURA 53. Nesse substrato, foi realizado o mapeamento em duas regiões diferentes, devido às diferentes respostas obtidas. Na FIGURA 53 (A1 e B1), nota-se que há um aumento das

respostas laterais pelo mapeamento, entretanto ao analisar o primeiro e último espectro verifica-se que na verdade o perfil Raman obtido no início da medida é típico de amostras do PNP, seguida de uma redução significativa de todas as bandas do PNP. Além dessa modificação, é possível notar o surgimento das bandas do dímero em baixa intensidade, próximas à região de 1400 cm^{-1} . Outro comportamento observado ao se utilizar o nanocompósito rGOSHAg é ilustrado na FIGURA 53 (A2 e B2). Nesse, as bandas de conversão já estão presentes no início do mapeamento como pode ser confirmado pelo primeiro e último espectro coletados. Podemos observar uma diminuição da intensidade das bandas do PNP em relação ao dímero.

FIGURA 53 - MAPEAMENTO RAMAN DO PNP SOBRE O SUBSTRATO DE rGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 NM, 100 ACUMULAÇÕES, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1 S E 0 S ENTRE CADA AQUISIÇÃO. (A1) E (B1); (A2) E (B2) CORRESPONDEM A CONJUNTOS DE ESPECTROS DO MESMO PONTO.

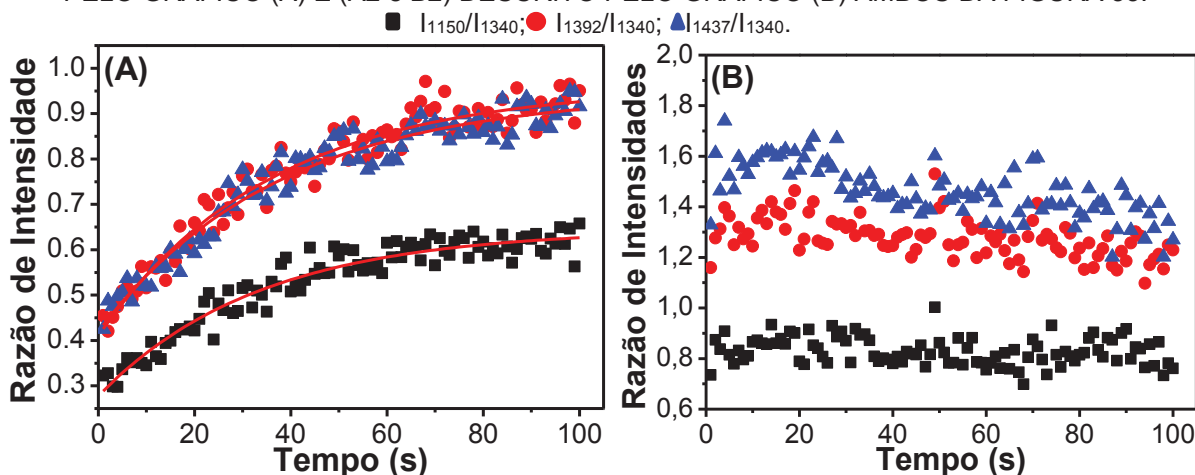


FONTE: O autor (2019).

A fim de avaliar e compreender a relação cinética das bandas do PNP com o dímero obtidas por meio do mapeamento Raman, foi proposto uma análise das razões das bandas do dímero (1148 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} e 1435 cm^{-1}) com a principal banda do PNP (1340 cm^{-1}). A razão entre as intensidades das bandas do dímero e do PNP para o nanocompósito rGOSHAg está ilustrado na FIGURA 54. Para os dois mapeamentos

realizados, notam-se um comportamento diferente do descrito ao SERSTrate, pois há um aumento na razão em ambos os conjuntos. No primeiro caso FIGURA 54(A), observa-se um comportamento linear na conversão do PNP para o dímero ou da degradação do substrato, apresentando um perfil de primeira ordem sendo até possível realizar o ajuste por meio da lei de velocidade de uma reação de primeira ordem, obtendo os seguintes valores para as constantes de velocidade: $k = 0,030$, $0,028$ e $0,026 \text{ s}^{-1}$ para as razões I_{1150}/I_{1340} , I_{1392}/I_{1340} e I_{1437}/I_{1340} , respectivamente, indicando um comportamento homogêneo entre as três relações de bandas. O segundo caso (FIGURA 54 (B)) corresponde ao mapeamento Raman da FIGURA 53 (A2 e B2). Nesse caso, não se nota um perfil claro como no caso anterior, pode ser destacada somente a região com um aumento da razão das intensidades das bandas até 20 s, sendo mais evidente para I_{1437}/I_{1340} .

FIGURA 54 - RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS BANDAS DO DÍMERO E DO PNP DOS ESPECTROS COLETADOS PARA O SUBSTRATO rGOSHA_g DOS PONTOS (A1 e B1) DESCRITO PELO GRÁFICO (A) E (A2 e B2) DESCRITO PELO GRÁFICO (B) AMBOS DA FIGURA 53.

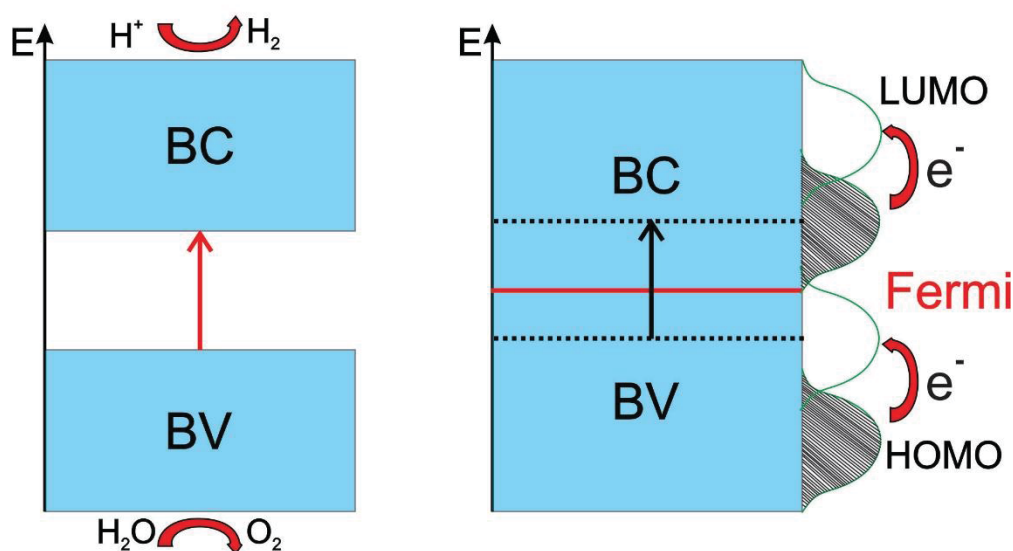


FONTE: O autor (2019).

Reações fotoinduzidas como a dimerização aqui reportada são comumente descritas na literatura, principalmente com a utilização de semicondutores, mas alguns trabalhos recentes também descreveram a utilização de metais nobres nessa função.²⁰⁹ Essas reações são geralmente ocasionadas por processos de transferência de carga entre a nanopartícula metálica e moléculas adsorvidas na superfície do metal. Usualmente, são mais descritas para os semicondutores que quando irradiados com energia maior que o *band gap* criam um par elétron-buraco que pode se difundir por toda a amostra, ocasionando alterações químicas na estrutura de moléculas adsorvidas (FIGURA 55). No caso de metais, como nesse caso a Ag, esse processo

é diferente, e algumas hipóteses visando à compreensão desse processo foram levantadas. Nitzan e colaboradores sugeriram dois efeitos possíveis para explicar a existência da atividade catalítica: o surgimento da fotoreação ser atribuído aos efeitos de absorção intensificados pelo efeito de ressonância plasmon, e a segunda hipótese é atrelada ao aquecimento que ocorre superficialmente nas nanopartículas.²¹⁰ Outra hipótese concentra-se na transferência de carga entre os orbitais HOMO e LUMO da molécula, sendo a partícula metálica a origem dos elétrons. Nesse caso, o nível de Fermi do metal estaria localizado entre o HOMO e o LUMO da molécula adsorvida, que se fornecida energia suficiente pode ocorrer o processo de transferência de carga entre os componentes (FIGURA 55).²¹¹

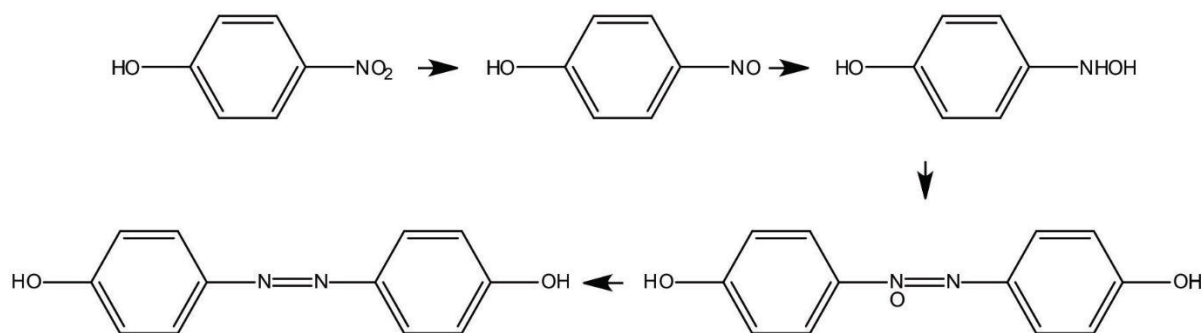
FIGURA 55 - DIFERENTES CARACTERÍSTICAS DE SEMICONDUTORES E METAIS. **SEMICONDUTORES** **METAIS NOBRES**



FONTE: O autor (2019).

Com isso, é possível sugerir um mecanismo de dimerização do PNP por meio da fotoreação catalisada por nanopartículas de Ag. Primeiramente, o NO_2 é reduzido a NHOH por meio da transferência de carga dos elétrons da banda de valência da Ag para orbitais LUMO do PNP, e por meio da reação de condensação entre os dois grupos Ar-NO e Ar-NHOH para assim formar Ar-NON-Ar, seguido da formação do produto final o 4-(Fenilazo)fenol, conforme ilustrado na FIGURA 56.

FIGURA 56 – ROTA REACIONAL PARA FORMAÇÃO DO 4-(FENILAZO)FENOL POR MEIO DA FOTOREAÇÃO PELO EFEITO SERS DA Ag.



FONTE: O autor (2019).

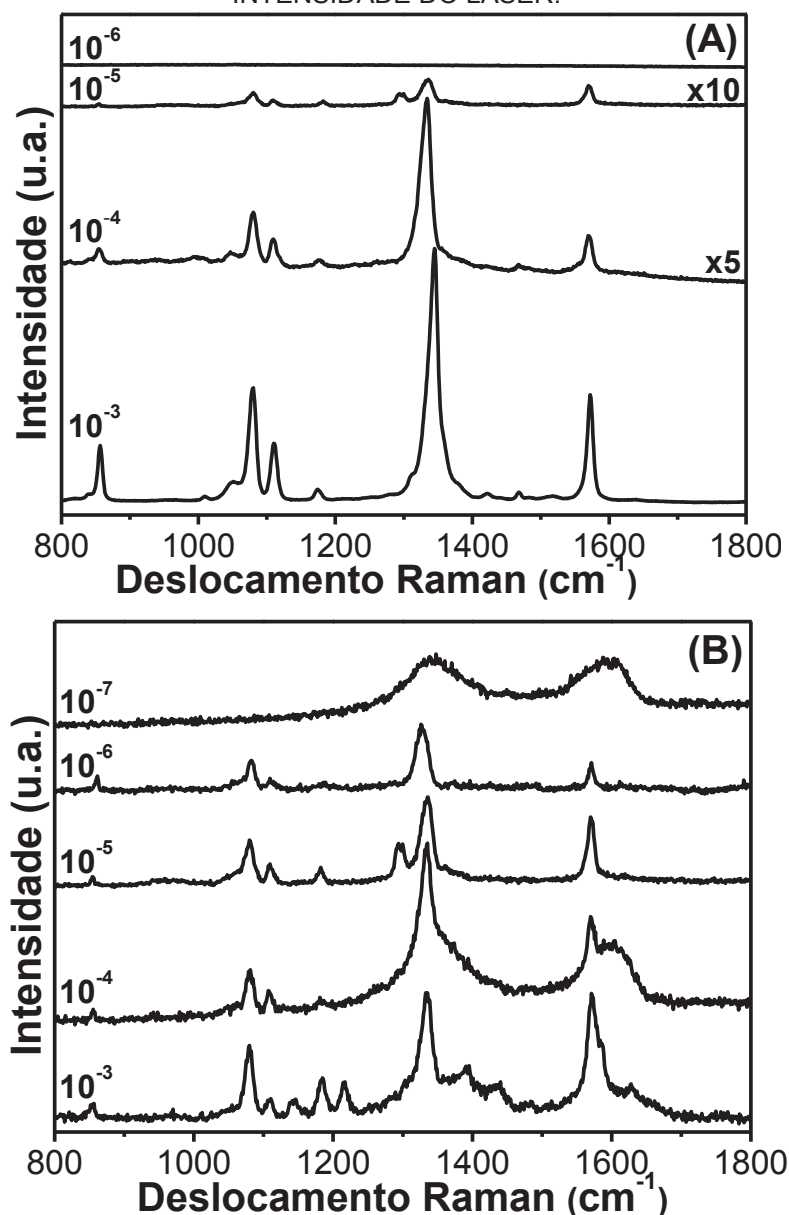
Com isso, podemos então destacar o comportamento sensível do PNP frente a substratos para detecção por efeito SERS, devido à grande tendência dele de degradar ou reagir para formar o dímero. Podemos destacar que o comportamento de fotoreação não ocorre para substratos contendo Au, sendo ocasionado pela junção do Ag com a incidência do laser 532 nm.

Realizada toda a interpretação do efeito SERS para o PNP em diferentes substratos além da interpretação da conversão de PNP para o dímero, os substratos foram então utilizados como sensores para a detecção do PNP. Para isso foram realizadas medidas nos substratos rGOSHAg e SERSTrate (para fins comparativos) por meio da adição de PNP (20 µL) em diferentes concentrações a seco em temperatura ambiente, e os espectros obtidos seguem ilustrados na FIGURA 57.

Os espectros obtidos na FIGURA 57 ilustram o elevado potencial para a utilização do substrato rGOSHAg para utilização no sensoriamento do PNP, pois é possível verificar para o nanocompósito uma sensibilidade para concentrações de até 10^{-6} mol L⁻¹. O material sintetizado nesse trabalho é ainda mais interessante ao analisar com o SERSTrate que apresentou sensibilidade de até 10^{-5} mol L⁻¹, portanto o nanocompósito sintetizado aqui nesse trabalho apresenta melhores respostas, mesmo comparadas com a opção comercial disponível atualmente.

FIGURA 57 - ESTUDO DE SENSORIAMENTO DO PNP EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NOS SUBSTRATOS: (A) SERSTRATE (B) rGOSHAg. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 nm (rGOSHAg) E

785 nm (SERSTRATE), 1 ACUMULAÇÃO, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1 s E 0,5 %
INTENSIDADE DO LASER.



FONTE: O autor (2019).

O tópico é de elevado interesse, pois além desse composto ser produto da degradação de pesticidas, ele também se apresenta como um problema ambiental em outras situações que podem se beneficiar de uma técnica de detecção rápida, direta e que pode ser realizada até no próprio local de análise. A fim de comparar os resultados obtidos nesse trabalho, a TABELA 8 ilustra os limites de detecção de outros métodos descritos na literatura utilizados para a detecção do PNP. Como pode ser visualizado, há outros trabalhos descritos na literatura que apresentam melhor desempenho que o material descrito nesse trabalho, entretanto a grande maioria das técnicas utilizadas é baseada na rota eletroquímica.

TABELA 8 - LIMITE DE DETECÇÃO DO PNP PARA DIFERENTES TRABALHOS DA LITERATURA.

Material	Técnica	Deteção (mol L ⁻¹)	Ref.
SERSTrate	SERS	10 ⁻⁵	Este Trabalho
rGOSHAg	SERS	10 ⁻⁶	Este Trabalho
Ag-PDMS	SERS	10 ⁻⁶	212
SPE/CuO _{NPs}	Sensor Eletroquímico	10 ⁻⁹	213
GO	Sensor Eletroquímico	2,0 x 10 ⁻⁸	214
rGO-MIP	Sensor Eletroquímico	5,0 x 10 ⁻⁹	215

FONTE: O autor (2019).

Outro parâmetro utilizado para estimativa da eficiência dos substratos é por meio do fator de intensificação (do inglês *Enhanced Factor* - EF) que correlaciona o aumento de intensidade das bandas quando detectadas por meio do efeito SERS ao comparar com o branco (no caso desse trabalho foi utilizado o PNP a 1 x10⁻³ mol L⁻¹ em Si/SiO₂). Esse parâmetro é de elevada importância, pois correlaciona diversas variáveis de cada sistema como, por exemplo: volume do analito, comprimento de onda do laser incidente, abertura da objetiva e as relações de intensidade da banda escolhida.²¹⁶ Nesse sentido, os valores de EF obtidos nesse trabalho foram de 1,19 x 10² e 1,08 x 10³ para o SERSTrate e rGOSHAg, respectivamente.

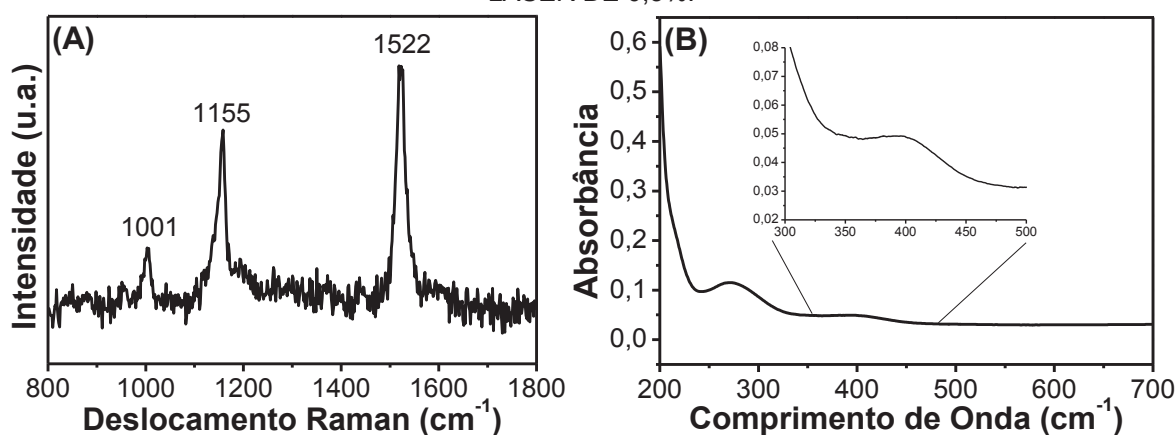
Além do estudo realizado de sensoriamento do PNP, outro objetivo desse trabalho foi o estudo da utilização do nanocompósito como nanocatalisador para a reação de degradação do Paraoxon e monitoramento do produto da reação, o PNP, por meio do SERS. Trabalhos iniciais com o nanocompósito já foram descritos pelo nosso grupo de pesquisa,⁵⁶ no qual foi confirmada a atividade catalítica do rGOSHAg para as reações de degradação do DEDNPP e do Paraoxon.

Foi realizada como prova de conceito a utilização do nanocompósito como substrato SERS durante a reação de desfosforilação do DEDNPP, sendo possível a identificação de uma banda do produto, o DNP. Entretanto o estudo foi realizado de maneira introdutória com uma molécula modelo e não o pesticida propriamente dito.

A FIGURA 58 ilustra o teste de degradação e monitoramento durante a reação de desfosforilação do Paraoxon com o rGOSHAg como catalisador e sensor SERS. Na FIGURA 58(A), é possível avaliar que após 16 dias já é possível detectar a formação do PNP por meio do aparecimento da banda em 1001 cm⁻¹, atribuída a $\nu(\text{C-})$

NO₂). Além do espectro Raman descrito, a FIGURA 58 (B) descreve o espectro UV-Vis do meio reacional nesse mesmo dia em que foi feita a medida Raman mostrando em 400 nm um leve ombro confirma a presença do PNP.

FIGURA 58 - MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA PARAOXON ($6,26 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) DURANTE A DESFOSFORILAÇÃO DO PARAOXON EM pH 8,5 e T = 23 °C COM O NANOCOMPÓSITOS rGOSHAg. (A) ESPECTRO OBTIDO APÓS 16 DIAS DE REAÇÃO DO PARAOXON COM O NANOCOMPÓSITO; (B) UV-VIS DO MEIO REACIONAL. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 532 NM, TEMPO DE 1 S DE ACUMULAÇÃO E 2 ACUMULAÇÕES E INTENSIDADE DO LASER DE 0,5%.



FONTE: O autor (2019).

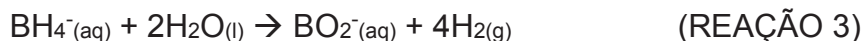
Este conjunto de resultados referente ao estudo sistemático do efeito SERS para diferentes substratos, aliado ao estudo de sensoriamento de soluções, e também durante a reação do rGOSHAg com o pesticida Paraoxon. Estudo similar também foi realizado com o herbicida glifosato descrito com mais detalhes no material suplementar, ilustrando as diferentes respostas obtidas com o material ao mudar o laser de incidência com o substrato SERSTrate. Ambos os estudos apontam para o elevado potencial para uma gama variada de aplicações, podendo abrir caminhos para detectar outros organofosforados ou até mesmo o sensoriamento *in situ*.

3.5 APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

3.5.1 Geração de H₂ pela Hidrólise do Borohidreto de Sódio

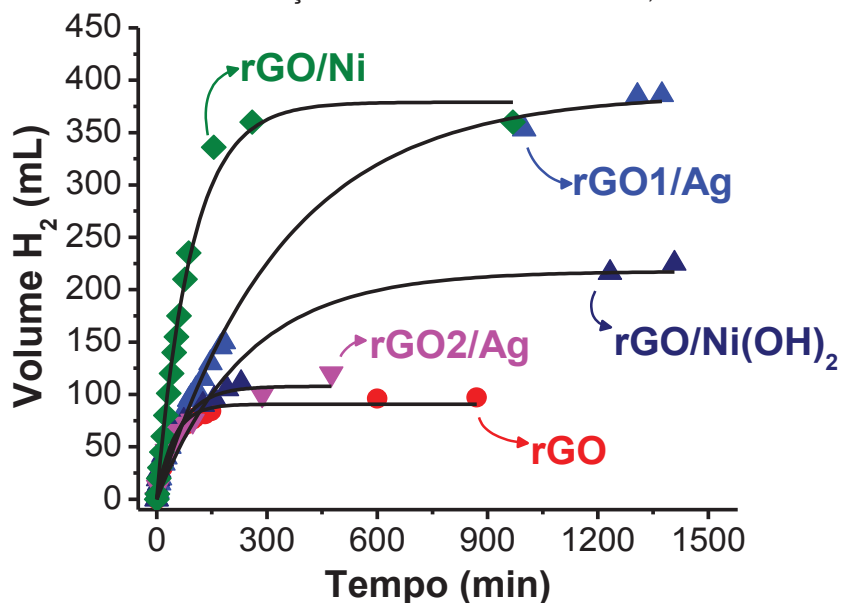
A produção de H₂ foi realizada por meio da hidrólise do borohidreto, mostrada na REAÇÃO 3. O volume produzido do H₂ foi monitorado em função do tempo e os perfis cinéticos obtidos são mostrados na FIGURA 59, juntamente com o rGO para

comparação. Outra comparação importante é com as NPs (sem rGO), que não apresentaram atividade significativa.



É possível evidenciar a partir da FIGURA 59, que o volume de H_2 produzido foi maior para todos os nanocompósitos comparados com o rGO, apesar deste ainda apresentar alguma atividade. Em todos os casos, a quantidade de nanocatalisador empregado é muito baixa ($\sim 0,12\text{-}0,77$ mg). Na verdade, rGO/Ni mostrou o melhor comportamento, produzindo quase 400 mL de H_2 em apenas 5 h. Um volume de H_2 similar também foi obtido com rGO1/Ag, mas com maior tempo de reação. O comportamento catalítico entre os materiais de Ag pode estar relacionado à quantidade de Ag utilizada na síntese, que é maior para rGO1/Ag, que de fato produz mais H_2 . Para os materiais baseados com Ni, rGO/Ni(OH)₂ mostrou a menor atividade provavelmente relacionada à estabilidade do Ni(OH)₂, que pode ser reduzido ao Ni metálico nas condições de reação.

FIGURA 59 - GERAÇÃO DE H_2 EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. CONDIÇÕES: $T = 23^\circ\text{C}$ e $\text{NaBH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$.



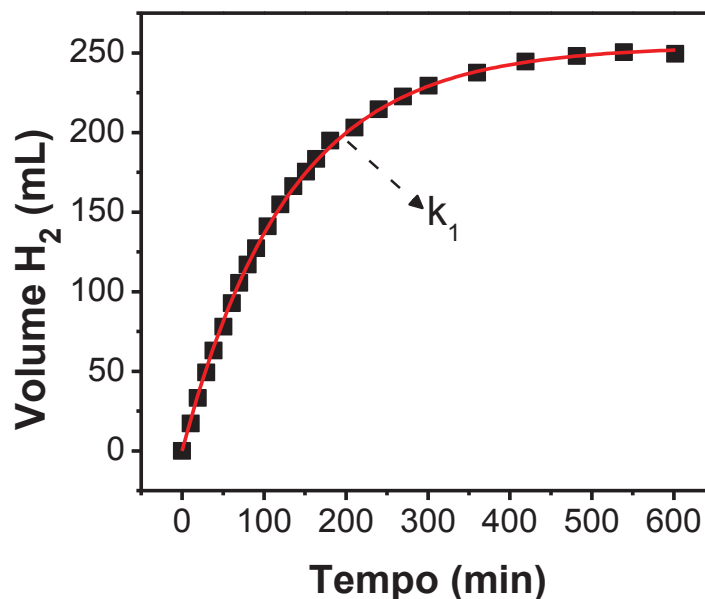
FONTE: O autor (2019).

Interpretar a cinética para a produção de H_2 tem se mostrado um grande desafio hoje em dia. Diferentes mecanismos de hidrólise de borohidreto catalisado por NPs têm sido amplamente discutidos com diversos modelos cinéticos propostos:

ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, Langmuir-Hinshelwood, Michaelis-Menten e cinética semi-empírica. Segundo Rangel et al.,²¹⁷ a ordem da reação pode mudar de acordo com a relação molar borohidreto/catalisador: sendo que altas razões levam à cinética de ordem zero e baixas razões à cinética de primeira ordem. Todos os mecanismos destacados anteriormente apresentam dois passos importantes: i) adsorção de borohidreto na superfície do catalisador e ii) reação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador. A maior atividade catalítica para os materiais com NPs é geralmente correlacionada com a maior área superficial e o aumento da densidade eletrônica.

Embora os dados da FIGURA 59 evidenciem consistentemente a alta eficiência dos nanocatalisadores, as comparações com outros trabalhos da literatura podem ser complicadas porque há diversos parâmetros ou métodos de análise. Devido a isso, aqui apresentamos diferentes abordagens para analisar os dados que são detalhadamente descritos a seguir. Com base na literatura, dois métodos diferentes foram utilizados para avaliar e comparar a produção de H₂ com outros estudos: i) o método 1 considera a constante de velocidade da cinética de primeira ordem da hidrólise do borohidreto de sódio, o volume produzido e a massa dos catalisadores. Mais especificamente, para o método 1, os perfis cinéticos foram obtidos por meio do ajuste das curvas de produção como ilustrada na FIGURA 60 de acordo com equações de primeira ordem.

FIGURA 60 - MODELO DE AJUSTE DAS CURVAS DE GERAÇÃO DE H₂ POR MEIO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. CONDIÇÕES: T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

Com base nessa interpretação, os autores²¹⁸ demonstraram que a EQUAÇÃO 5 pode ser ajustada com sucesso em perfis de volume *versus* tempo, onde $V_{H_2(t)}$ é o volume de H₂ em um determinado tempo t , V_{H_2Max} é o máximo de H₂ produzido e k é a constante de velocidade. As curvas de ajuste (FIGURA 59) mostram boas correlações com valores de k 0,010, 0,0029, 0,0044 e 0,016 min⁻¹ para rGO/Ni, rGO1/Ag, rGO/NiOH₂ e rGO2/Ag, respectivamente. Além disso, para empregar o método de comparação 1, a taxa máxima de produção de H₂ (MRP, unidade de mL⁻¹ min⁻¹ g⁻¹) definida por um tratamento matemático²¹⁸ pode ser calculada usando a EQUAÇÃO 6, onde V_{H_2t} é o volume total de H₂ produzido na reação, k é a constante de velocidade obtida a partir do perfil cinético e m_{cat} é a massa total do catalisador utilizado.

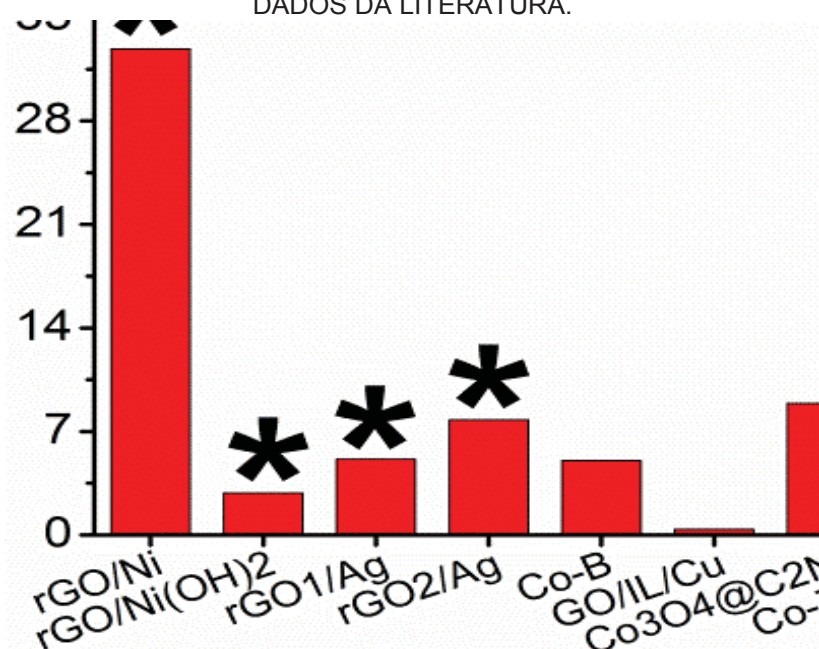
$$V_{H_2(t)} = V_{H_2}^{max} (1 - e^{-kt}) \quad \text{(EQUAÇÃO 5)}$$

$$\textbf{Método 1} \quad MRP = \frac{V_{H_2}^t \times k}{m_{cat}} \quad \text{(EQUAÇÃO 6)}$$

O valor de MRP foi calculado para os nanocompósitos aqui avaliados, bem como para outros estudos relatados na literatura que obedecem à cinética de primeira ordem. A FIGURA 61 mostra os resultados obtidos aqui (destacados com asterisco) juntamente com dados de outros estudos, por exemplo, nanopartículas Co-B,²¹⁸ Co₃O₄ encapsulado em polímero nitrogenado 2D (Co₃O₄@C₂N),²¹⁹ óxido de grafeno

funcionalizado com líquido iônico e CuO (rO/IL/Cu) ²²⁰ e nanocompósito de grafeno Co-Zn-B (Co-Zn-B/G).²²¹ De fato, os materiais destacados parecem ser muito promissores para a geração de H₂. No entanto, os nanocompósitos aqui avaliados apresentam atividade muito alta, com valores de MRP entre os mais altos, especialmente para rGO/Ni, além de ser o primeiro trabalho descrevendo o uso de filmes finos de grafeno para essa finalidade. Essa impressionante atividade pode ser explicada por vários efeitos, como a baixa massa de catalisadores usados, que é homogeneamente distribuída sobre o substrato devido ao método interfacial L/L e efeito sinérgico entre rGO e as NPs que favorecem a cinética rápida (k elevado e volume).

FIGURA 61 - VALORES DE MRP (EQUAÇÃO 6) PARA A HIDRÓLISE DE BOROHIDRETO PROMOVIDA PELOS NANOCATALISADORES DESTE TRABALHO (*) COMPARADOS COM OS DADOS DA LITERATURA.



FONTE: O autor (2019).

O cálculo de MRP é uma ferramenta importante para o entendimento da cinética de produção de H₂, embora sua comparação com outros dados da literatura seja limitada, uma vez que apenas estudos que obedecem à cinética com mesma ordem podem ser utilizados. Devido a isso, outro método amplamente utilizado também foi aplicado,²²² o método 2. Para isso, a produção (OP) de H₂ foi estimada considerando a EQUAÇÃO 7, onde V^{op}_{H₂} é o volume máximo de H₂ produzido durante a reação em um dado tempo. Por exemplo, no caso de rGO/Ni, esta condição ideal é em ~ 400 mL com 5h. Embora esse método não considere o ajuste do perfil cinético,

tem a vantagem de ampliar a comparação com outros estudos que apresentam comportamentos cinéticos variados (ordem) ou quando a cinética não é elucidada. Assim, esta é uma tentativa de comparar o “melhor” resultado da produção de H₂ (volume gerado) de um dado estudo, normalizado pelo tempo necessário para superar isso e também a massa do catalisador.

$$\textbf{Método 2} \quad OP = \frac{V_{H_2}^{op}}{m_{cat} \times t^{op}} \quad (\text{EQUAÇÃO 7})$$

A TABELA 9 apresenta uma comparação global de vários valores de OP calculados usando o método 2 para os nanocatalisadores deste trabalho e outros relatados na literatura. A análise da TABELA 9 mostra que os 4 nanocatalisadores avaliados estão entre os maiores valores de OP²²³. Quando comparados com componentes semelhantes de nossos nanocatalisadores (nanomateriais de carbono ou Ag/Ni NPs), os resultados se destacam, com exceção do catalisador Pt/Pd em papel de/contendo NTC. Embora este material mostre alta atividade sua síntese é trabalhosa, pois requer uma deposição de átomos de Pt e Pd em grupos específicos do nanotubo de carbono funcionalizado.²²³ Além disso, este estudo considera para m_{cat} , a massa apenas de metal, que é muito baixa, comparada à massa total de catalisadores, como aqui considerado.

Não obstante, ambos os métodos 1 (MRP) e 2 (OP) apoiam fortemente que os nanocatalisadores propostos aqui apresentam atividade catalítica muito alta para produção de H₂ (FIGURA 61 e TABELA 9). A distinta atividade catalítica entre os materiais à base de Ag e Ni pode ser explicada pelas diferentes forças de interação Ag e Ni com H₂, que apesar de não serem foco do presente estudo, tem sido amplamente discutido em outros trabalhos.^{224; 225} Outro fator importante poderia ser associado à diferença morfológica das NPs.

TABELA 9 - VALORES DO OP USANDO A EQ. 7 PARA OS NANOCATALISADORES AVALIADOS E OUTROS ESTUDOS RELATADOS, PARA HIDRÓLISE DE BOROHIDRETO.

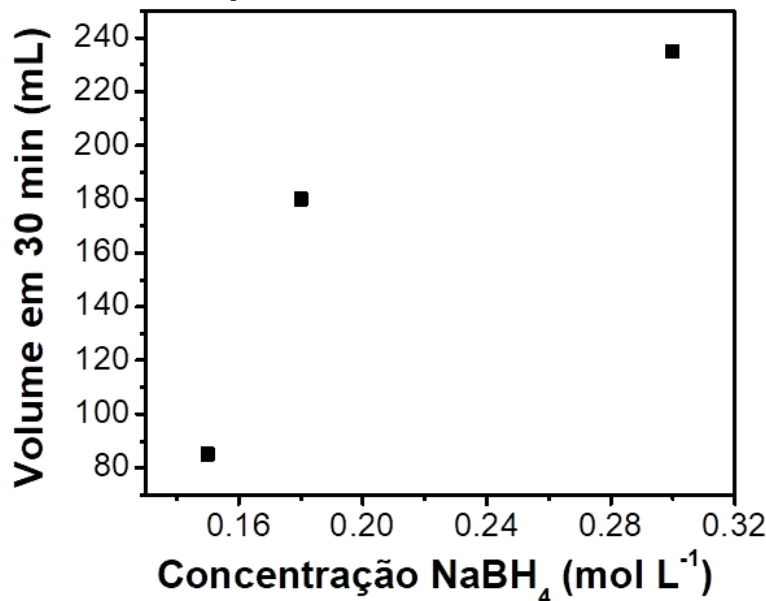
Nanocatalisador	OP (mL min ⁻¹ g ⁻¹)
rGO/Ni ^b	3,0 x10 ⁴
rGO/Ni(OH) ₂ ^b	1,4 x10 ⁴
rGO1/Ag ^b	1,0 x10 ⁴
rGO2/Ag ^b	1,3 x10 ⁴
Pt/Pd em papel com NTC ²²³	3,0 x10 ⁵
Ru NPs com PPy ²²⁶	2,3 x10 ⁴
Co-B-O NPs ²²²	4,4 x10 ³
Co-B ²¹⁸	3,0 x10 ³
NaOH-tratamento CoZnB/GP ²²¹	2,2 x10 ³
PAN/CoCl ₂ /CNT ²²⁷	1,3 x10 ³
Criogel p(AAm)Co ²²⁸	1,2 x10 ³
NiB/NiFe ₂ O ₄ ²²⁹	3,0 x10 ²
Ag/MWNTC ²³⁰	17,4

^a Considera a massa total de catalisador empregada, exceto “Pt/Pd átomos em papel com NTC” e “Ru NPs com PPy”, que consideram apenas a massa de metal. ^b Este trabalho.

A geração de hidrogênio destacada nesse trabalho foi baseada em uma única condição por ser um experimento inédito. Em nosso grupo de pesquisa que iniciou com uma condição e trabalhou com ela para determinar todos os parâmetros possíveis. Porém, além dessa condição experimental há algumas variações na solução que pode influenciar significativamente a produção; a opção de destaque nesse trabalho é centrada na variação da concentração do NaBH₄.²¹⁷ Para avaliar o efeito de produção em diferentes concentrações, foi realizado um teste com o filme rGO/Ni no qual alterou a concentração do NaBH₄ no meio reacional e nessas três diferentes concentrações mediu-se o volume de H₂ em um tempo fixo de 30 min., conforme ilustrado na FIGURA 62. Nesse gráfico, é possível notar que a concentração do NaBH₄ é diretamente proporcional à produção do H₂ até ocorrer uma saturação dos sítios ativos, confirmado pelo perfil obtido dos pontos indicando um patamar para os volumes acima da concentração de 0,32 mol L⁻¹. Este fato está respaldado pelos dados da literatura que indicam uma dependência do perfil cinético com a massa de NaBH₄ utilizada, pois maiores razões $m_{\text{NaBH}_4}/m_{\text{cat}}$ tendem a provocar uma alteração no mecanismo de reação para um perfil de reação de ordem zero,²¹⁷ o qual a velocidade da reação é independente das concentrações, sendo representada por

uma reta (constante da velocidade). Além desse fator, pode-se destacar mais alguns como: pH do meio e temperatura, ambas características podem alterar significativamente o comportamento de produção de H_2 como descritos por diversos trabalhos.²¹⁷

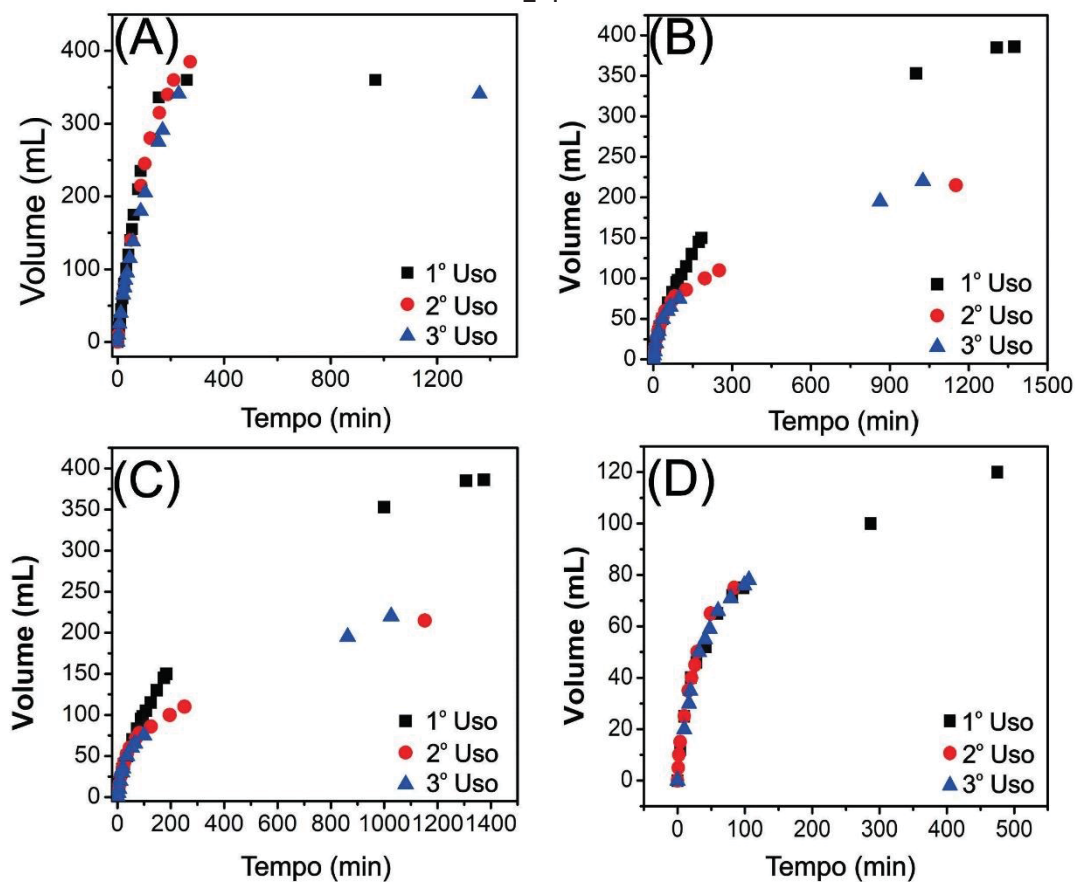
FIGURA 62 - VARIAÇÃO DO VOLUME MEDIDO NO TEMPO DE 30 MINUTOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $NaBH_4$ PARA O FILME rGO/Ni.



FONTE: O autor (2019).

Dando sequência ao estudo dos materiais, foi realizado também o reuso dos catalisadores conforme ilustrado na FIGURA 63. Os filmes nesse caso foram reutilizados por 3 ciclos na hidrólise do borohidreto de sódio, trocando a cada ciclo. Nota-se um comportamento diferente entre os nanocatalisadores. Ao analisar os volumes para o rGO/Ni, a estabilidade do material pode ser confirmada pelo volume similar de H_2 produzido de 365 mL, 385 mL e 341 mL em cada ciclo, com uma diminuição inferior a 7 %. Resposta diferente para o rGO/Ni(OH)₂ com atividade diminuindo (~ 30%) dentro dos ciclos, provavelmente devido à modificação das NPs durante a reação. Os filmes finos contendo Ag também apresentaram resposta distinta se comparados com uma redução significativa do 1º para o 2º ciclo do rGO1/Ag, o que não foi observado para o rGO2/Ag. Portanto, nota-se que o rGO/Ni foi o único que apresentou um comportamento de reciclagem dentre os diferentes nanocompósitos.

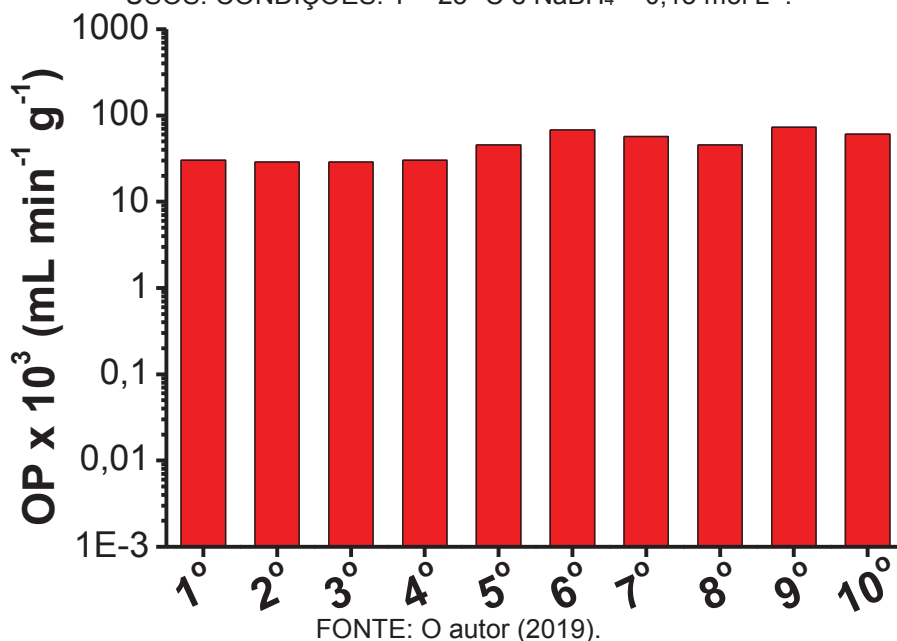
FIGURA 63 - ESTUDO DE REUSO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. (A) rGO/Ni; (B) rGO/Ni(OH)₂; (C) rGO1/Ag (D) rGO2/Ag. CONDIÇÕES: T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

A fim de avaliar o perfil de reuso do rGO/Ni, foi então repetido o ciclo de geração de H₂ por 10 vezes. Por meio desse estudo, foi possível obter valores de OP ao longo de diferentes ciclos. A FIGURA 64 mostra os valores de OP para os ciclos em que o nanocatalisador foi reutilizado, não evidenciando perda significativa de atividade.

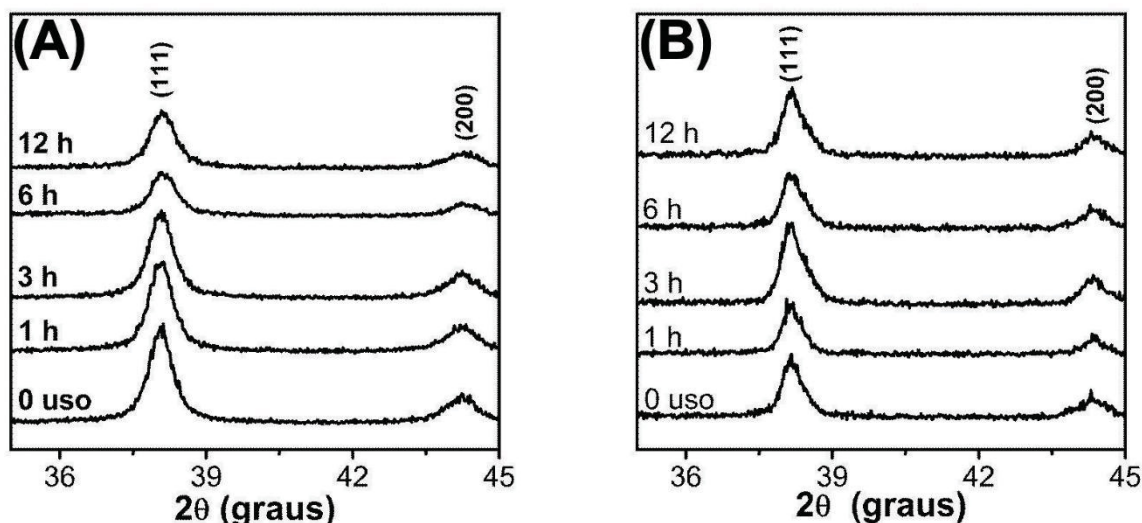
FIGURA 64 - AVALIAÇÃO DO REUSO DO rGO/Ni PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR MEIO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO POR MEIO DOS VALORES DE OP COM 10 USOS. CONDIÇÕES: T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.



A fim de avaliar os nanocatalisadores durante a utilização na geração de H₂, os materiais foram acompanhados por diferentes técnicas de caracterização em diferentes tempos de reação de hidrólise do NaBH₄ (1h, 3h, 6h e 12h). O procedimento para esta análise é semelhante ao previamente descrito para a geração de H₂, mas nesse caso após o tempo determinado os substratos eram retirados da solução, lavados e caracterizados.

A FIGURA 65 ilustra os difratogramas para os dois nanocompósitos de Ag. Neles é possível notar a presença dos dois picos majoritários das estruturas de Ag correspondentes a (111) e (200) para ambos os materiais, conforme previamente descrito na caracterização. A presença desses picos indica a presença das NPs de Ag, independente do tempo de reação.

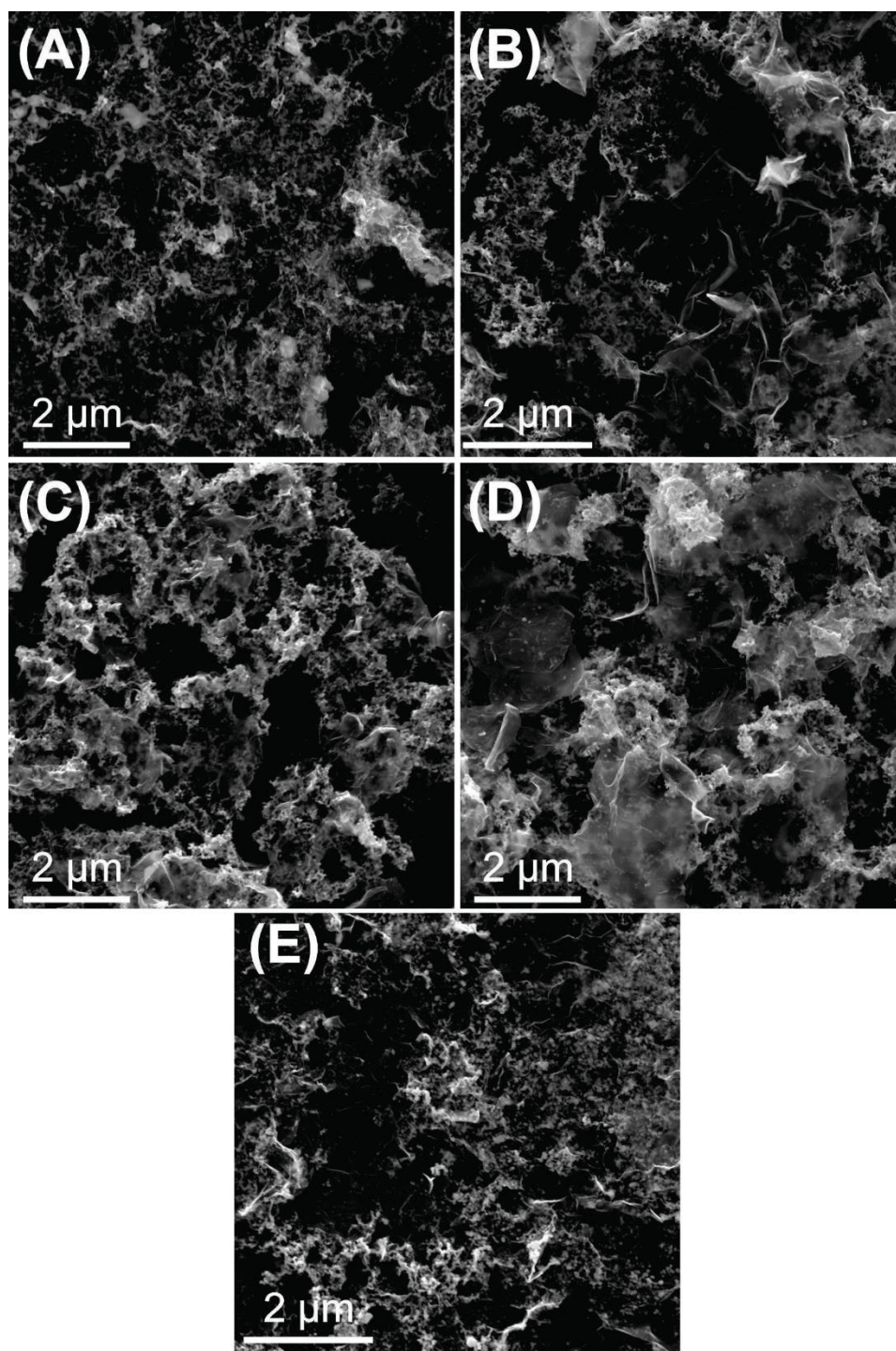
FIGURA 65 - DRX DOS NANOCOMPÓSITOS EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO (A) rGO1/Ag (0H, 1H, 3H, 6H E 12H) E (B) rGO2/Ag (0H, 1H, 3H, 6H E 12H). CONDIÇÕES: T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

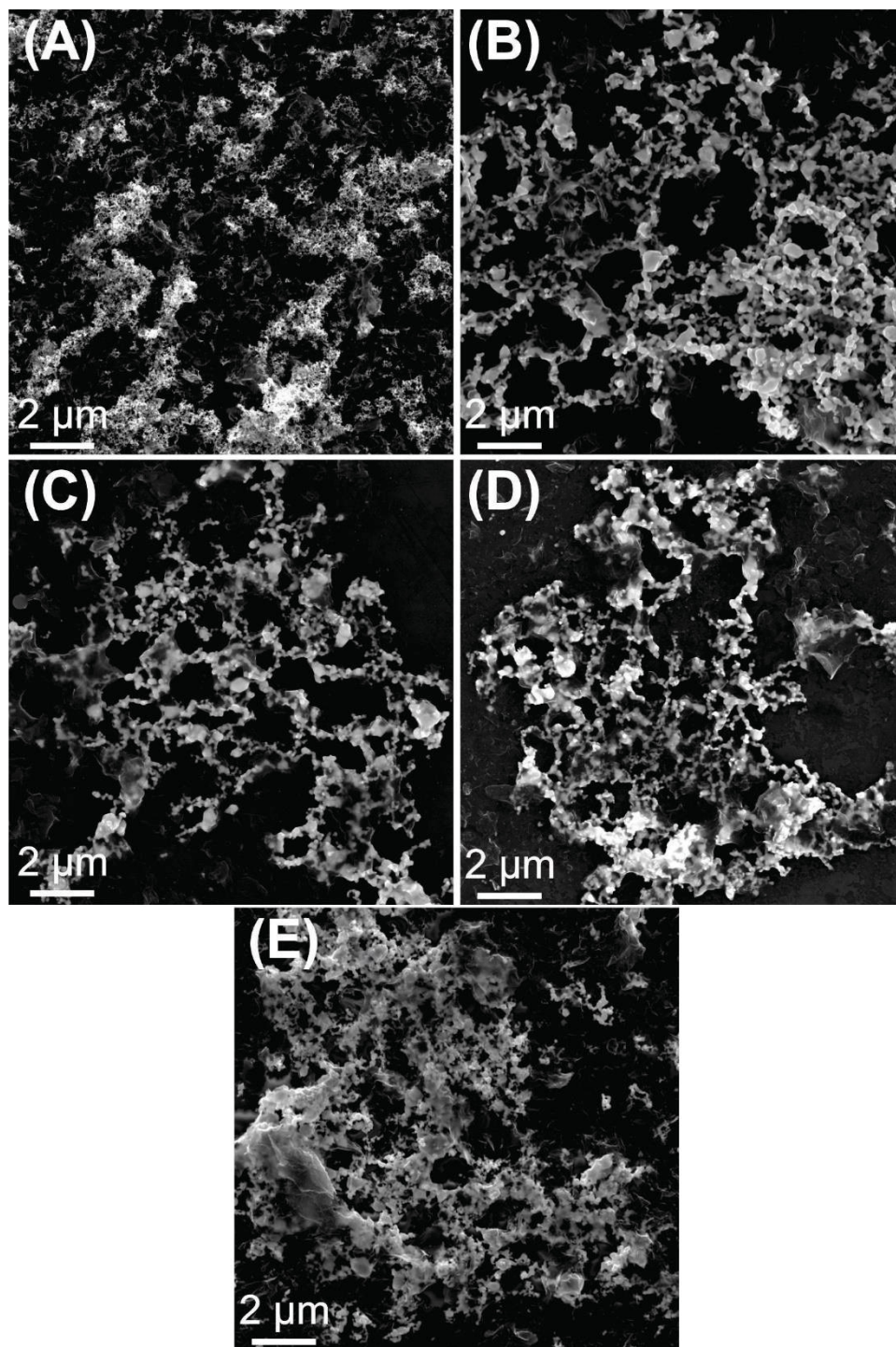
A caracterização dos nanocompósitos durante a geração de H_2 também foi realizada por MEV. Para o material rGO1/Ag (FIGURA 66), verifica-se uma sutil alteração da morfologia conforme aumenta-se o tempo de reação, porém tal modificação como pode ser observado, não altera as estruturas dos materiais de carbono, evidenciado pela presença das estruturas típicas de folhas amassadas do grafeno. Para o nanocompósito rGO2/Ag (FIGURA 67), pode-se observar uma alteração nas NPs indicando uma possível aglomeração em algumas regiões. Assim, é possível confirmar por meio da caracterização pós-uso que os nanocompósitos da Ag nos nanocatalisadores tiveram mudança estrutural que pode ser a razão para mudança no comportamento de reuso.

FIGURA 66 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO rGO1/Ag NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BORO-HIDRETO DE SÓDIO (A) 0 h; (B) 1 h; (C) 3 h; (D) 6 h E (E) 12 h. CONDIÇÕES: $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{NaBH}_4 = 0,15\text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 67 - IMAGENS DE MEV DO NANOCOMPÓSITO rGO2/Ag NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO (A) 0 H; (B) 1 H; (C) 3 H; (D) 6 H E (E) 12H. T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.

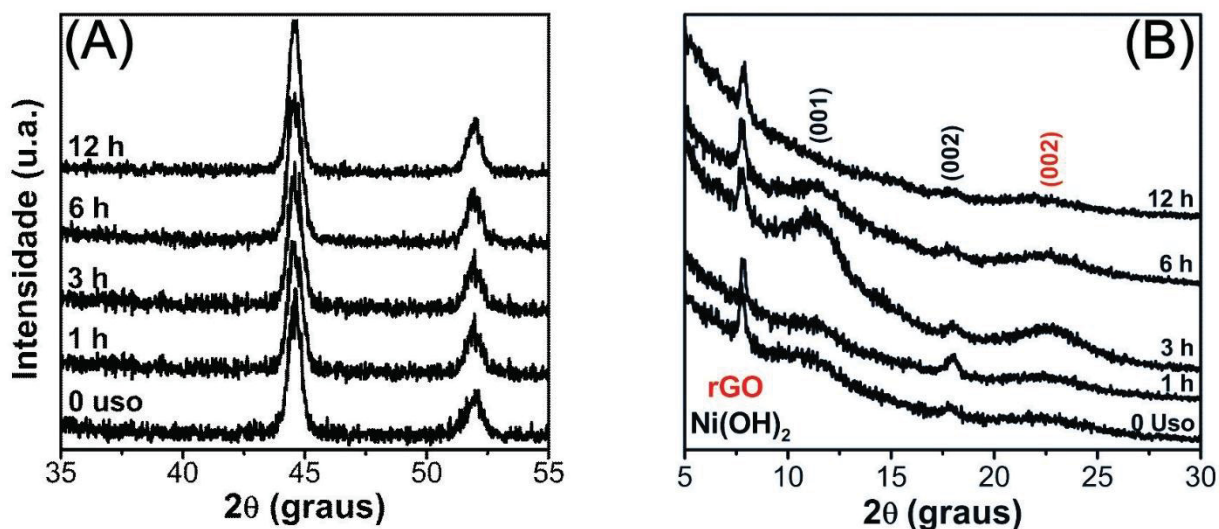


FONTE: O autor (2019).

A caracterização durante a geração de H_2 por meio da hidrólise do borohidreto de sódio foi realizada para os materiais contendo Ni. A FIGURA 68 ilustra os diferentes difratogramas obtidos, utilizando o acessório de ângulo rasante para os dois nanocompósitos utilizados nesse trabalho, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂. Na FIGURA 68(A), é possível verificar a presença dos picos correspondentes à estrutura do Ni metálico, atribuídos a família de planos (111) e (200) com estrutura cúbica de face centrada,

indicando que nas condições de aplicação a estrutura do Ni permanece inalterada. Entretanto, para a amostra rGO/Ni(OH)₂ (FIGURA 68(B)), nota-se uma alteração nos difratogramas ilustrados de acordo com o resultado da reciclagem, indicando uma alteração significativa. É possível evidenciar que os picos das estruturas (001) e (002) do α -Ni(OH)₂ apresentam um deslocamento para maiores ângulos e também a alteração do formato. A presença desses picos indicam provavelmente uma reação com o Ni, podendo estar ocorrendo intercalação de alguma espécie na estrutura lamelar do α -Ni(OH)₂, ou alterações devido à redução dessa estrutura.

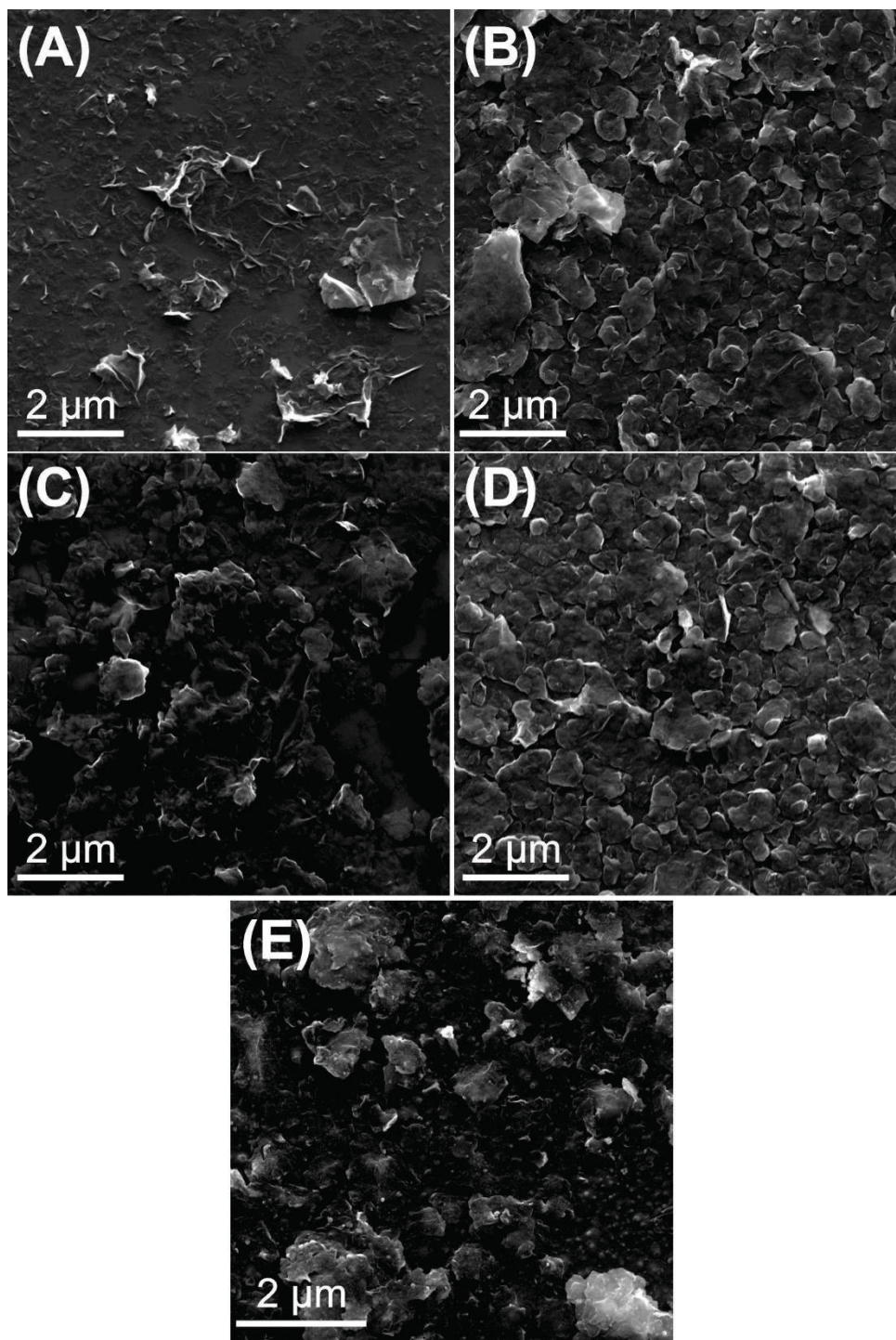
FIGURA 68 - DRX DOS NANOCOMPÓSITOS (A) rGO/Ni E (B) rGO/Ni(OH)₂ NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO. T = 23 °C e NaBH₄ = 0,15 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

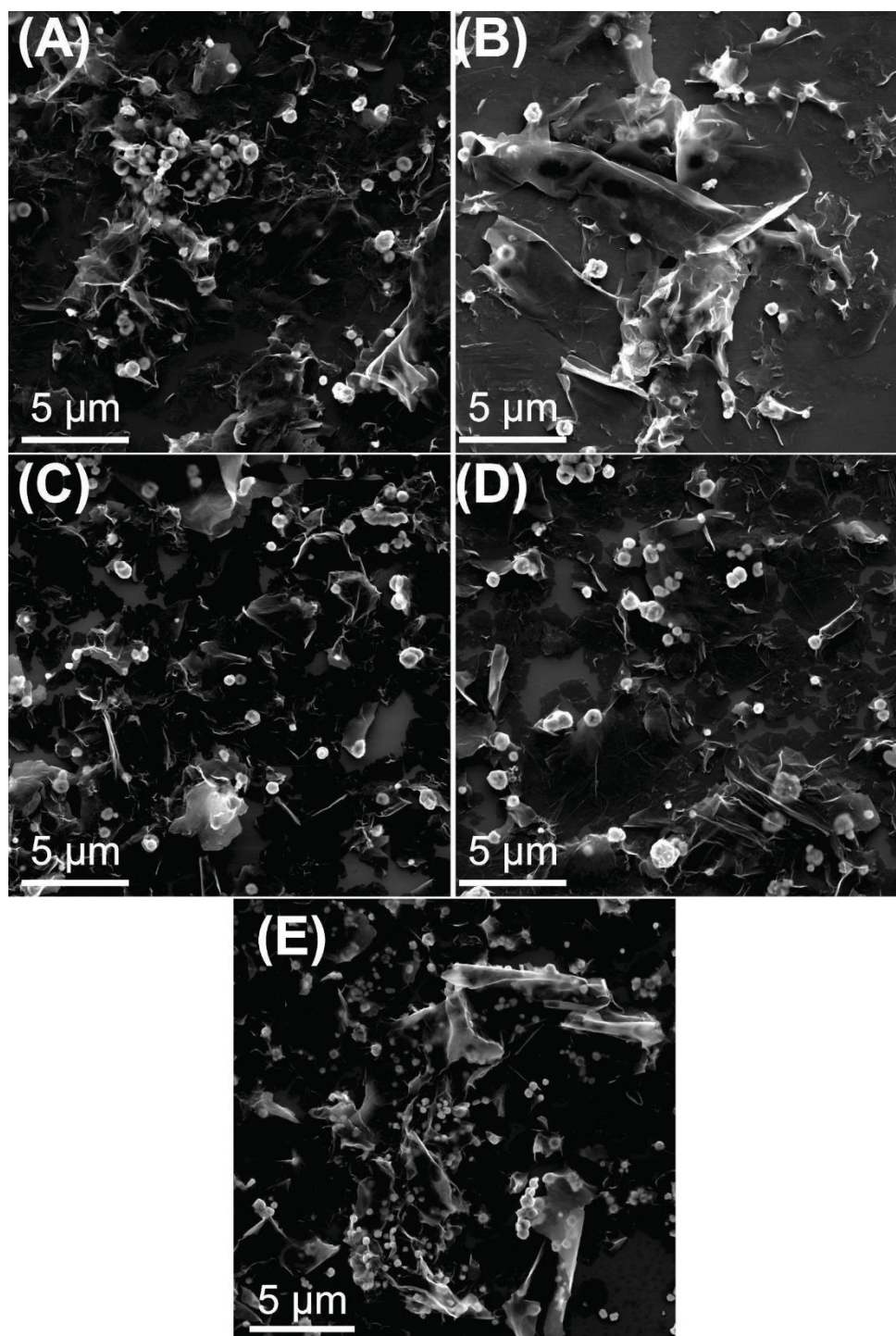
Os nanocompósitos derivados de Ni foram caracterizados por MEV. Nas imagens de MEV, verifica-se que há alteração durante o uso do filme fino de rGO/Ni(OH)₂ (FIGURA 69) com a presença de uma nova morfologia de flocos, corroborando os difratogramas, que indicam alteração estrutural durante o uso. Já as imagens de MEV do rGO/Ni (FIGURA 70) apresentam estruturas homogêneas durante o uso, podendo ser visualizado a presença de estrutura do rGO assim como as espécies de Ni, o que corrobora os resultados de reutilização desse material.

FIGURA 69 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME FINO rGO/Ni(OH)₂ NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO (A) 0H; (B) 1H; (C) 3H; (D) 6H; (E) 12H.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 70 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME FINO rGO/Ni NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO(A) 0H; (B)1H; (C) 3H; (D) 6H; (E) 12H. T = 23 °C e $\text{NaBH}_4 = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O autor (2019).

Com base no que foi descrito, a síntese, caracterização e aplicação dos nanocompósitos de Ag e Ni com o rGO foram realizadas com sucesso. Os resultados ilustrados até então indicam um promissor futuro para a aplicação dos materiais para geração de H_2 pela hidrólise do borohidreto de sódio, pois se tratam de materiais com elevado poder catalítico, além do grande benefício de estar na forma de filme fino. Importante salientar que as características gerais dos filmes são mantidas mesmo

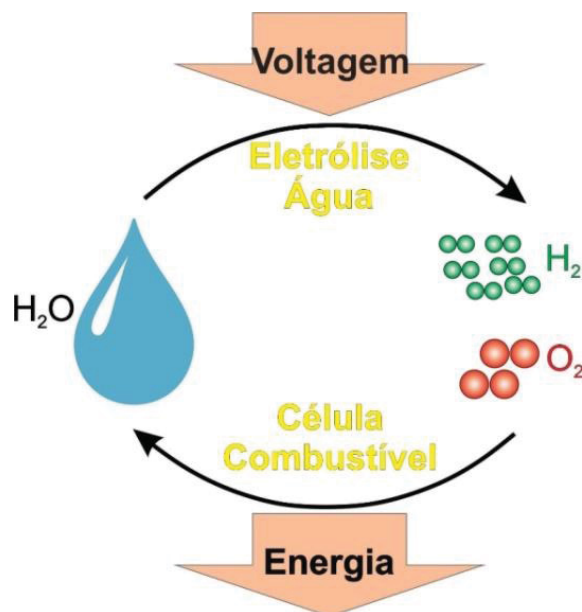
após a reação. Certamente, a reciclagem é uma das grandes vantagens dos nanocatalisadores de filme fino, junto com seu fácil manuseio. Assim, após a conclusão da reação, o material pode ser facilmente removido do meio de reação e reutilizado consecutivamente, simplesmente por lavagem, secagem e reimersão em novo meio de reação. De fato, o filme é fortemente aderido ao substrato, portanto não é lixiviado, como comprovado pelas caracterizações realizadas após a reação.

3.5.2 Geração eletroquímica de H₂ e O₂

Além da geração de H₂ por meio da hidrólise do borohidreto de sódio também foi avaliado o potencial dos nanocompósitos (rGO1/Ag, rGO2/Ag, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂) como eletrodos (cátodos e ânodos) para geração de H₂ e O₂, conforme ilustrado na FIGURA 71. O método de geração de H₂ (Reação de Evolução de Hidrogênio - REH) e O₂ (Reação de Evolução de Oxigênio – REO) por meio da eletrólise da água é descrita na REAÇÃO 4, sendo o H₂ formado no cátodo e o O₂ no ânodo. A reação 4 é governada pelo mesmo princípio de uma oxirredução, na qual a espécie ativa do eletrólito deve se aproximar do eletrodo por migração/difusão, no qual haverá o processo de transferência de carga, seguida da migração do produto formado para o seio da solução ou fora do sistema no caso de gases.



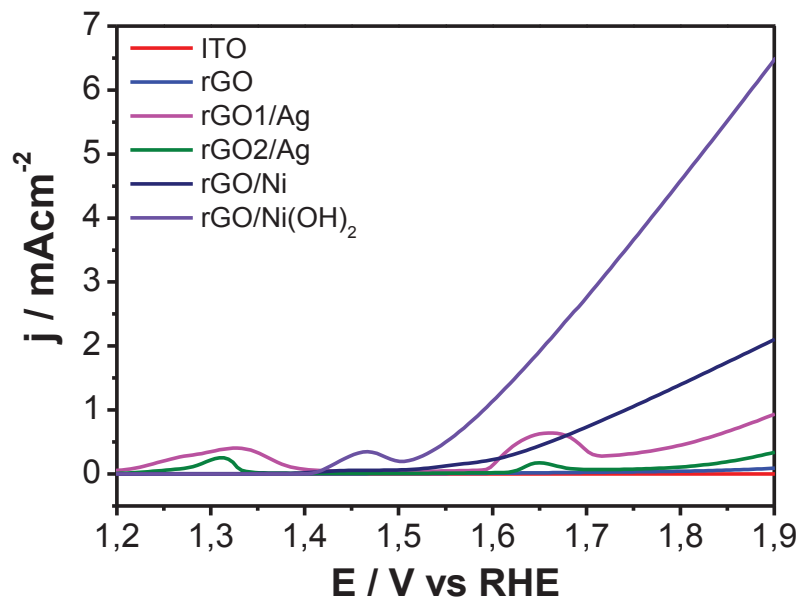
FIGURA 71 - CICLO DE CONVERSÃO ELETROQUÍMICA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO POR MEIO DA ELETRÓLISE DA ÁGUA.



FONTE: Adaptado de Wan (2019).

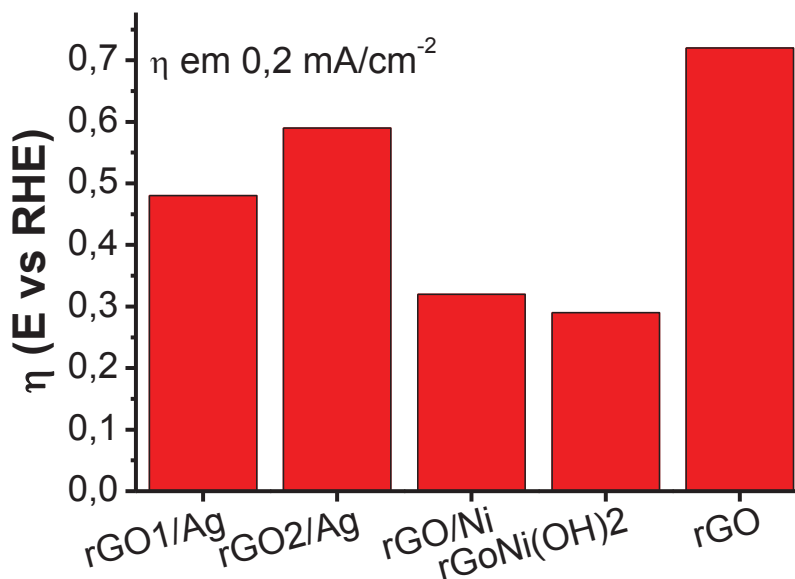
A FIGURA 72 ilustra as curvas de polarização para REO dos nanocompósitos rGO1/Ag, rGO2/Ag, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂, além dos materiais puros para comparação. Por meio das curvas de polarização, é possível notar primeiramente que o rGO e o ITO, os materiais base para a aplicação, nesse caso não apresentaram atividade significativa, tendo pequenas densidades de corrente mesmo em elevados potenciais. Entre os nanocompósitos, nota-se uma grande diferença de reatividade para os de Ni e os de Ag, confirmando a maior atividade catalítica para o primeiro. A melhor compreensão dos diferentes desempenhos pode ser realizada por meio do cálculo do sobrepotencial de reação se comparado com o valor nas condições ideais. Nesse caso, foi realizada uma avaliação dos η na densidade de corrente de $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$ e segue ilustrado na FIGURA 73.

FIGURA 72 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA REO COM OS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO KOH 1 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 73 - COMPARATIVO DOS $\eta_{0,2}$ ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS DESSE TRABALHO.



FONTE: O autor (2019).

A FIGURA 73 ilustra os diferentes η obtidos das curvas de polarização da FIGURA 72 e esses valores corroboram o que já foi apresentado em relação às diferentes reatividades apresentadas durante as curvas de polarização. Nessa figura, destaca-se primeiramente o maior valor de η para o rGO em torno de 0,7, indicando que os nanocompósitos atuaram de maneira mais efetiva na REO, devido à presença das estruturas metálicas. Em seguida, destaca-se os diferentes sobrepotenciais dos nanocompósitos de Ag que apresentaram resultados diferentes entre eles. Como

reportado no trabalho em que os filmes de rGO/Ag foram preparados,¹⁵⁸ diferentes quantidades iniciais de Ag⁺ para formar os compósitos (como acontece nas amostras rGO1/Ag e rGO2/Ag) produzem nanopartículas com tamanhos diferentes, além de diferentes distribuições (níveis de aglomeração), o que influencia diretamente nas suas propriedades e reatividade. Os materiais de Ni apresentaram um comportamento distinto com os menores η descritos nesse trabalho. Esses valores estão condizentes com a literatura, que indica o elevado potencial do Ni para REO sendo utilizado em diferentes matrizes para as reações de REO.

Além da análise do η é possível por meio das curvas de polarização a análise do gráfico de Tafel. A teoria descrita foi baseada no modelo de Butler-Volmer, no qual considera o sistema sendo dominado por uma das reações eletroquímicas (catódica ou anódica - η grande), podendo assim desconsiderar uma das partes da equação de Butler-Volmer, obtendo assim a EQUAÇÃO 6 de Tafel.

$$\eta = b \log (j/j_0) \quad (\text{EQUAÇÃO 6})$$

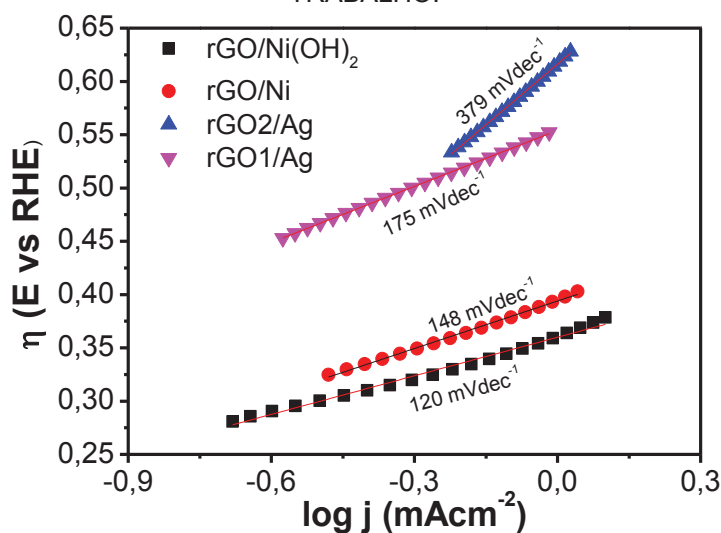
Onde: j = densidade de corrente; j_0 = densidade de corrente de troca; b = constante de Tafel.

O gráfico de Tafel é de extrema importância no estudo de eletrocatalise, pois a sua constante está diretamente correlacionada com o coeficiente de simetria da reação. Isso quer dizer que de acordo com os valores obtidos é possível realizar uma análise dos processos de oxidação/redução que ocorrem na interface do eletrodo, de acordo com a facilidade das reações ocorrerem e também de atuarem como indicativos de diferentes mecanismos.

Com base nessa teoria, foi também avaliado o comportamento dos materiais para REO no gráfico de Tafel, conforme ilustrado na FIGURA 74. A análise do gráfico permite a distinção de duas regiões diferentes para os materiais utilizados. Os materiais rGO1/Ag e rGO2/Ag apresentaram maiores coeficientes de Tafel nos valores de 175 mVdec⁻¹ e 379 mVdec⁻¹ para rGO1/Ag e rGO2/Ag, respectivamente. Os materiais a base de Ni demonstraram menores valores de 148 mVdec⁻¹ e 120 mVdec⁻¹, para rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂, respectivamente. Os valores obtidos indicam como a corrente aumenta em função do η ; isso significa que quanto menor o coeficiente angular de Tafel, mais rápido é possível de se aumentar a densidade de corrente, o

que significa dizer que menores valores de b indicam os melhores materiais para eletrocatalise.²³¹

FIGURA 74 - GRÁFICO DE TAFEL DOS DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS NESSE TRABALHO.



FONTE: O autor (2019).

A TABELA 10 ilustra alguns parâmetros cinéticos e medições para o REO de trabalhos descritos na literatura. Ao analisar essa comparação, nota-se uma variedade de materiais com baixo sobrepotencial e elevada corrente, entretanto devemos levar em consideração que os substratos utilizados em grande parte dos trabalhos foram eletrodos metálicos ou materiais mais condutores que o ITO, portanto a densidade de corrente pode ser influenciada por essa variável. Ao analisar os materiais obtidos nesse trabalho, nota-se que o rGO/Ni(OH)₂ foi o que apresentou o melhor resultado para REO com $n_{1\text{mAcm}^{-2}} = 360$, valor esse superior a alguns trabalhos descritos na TABELA 10.

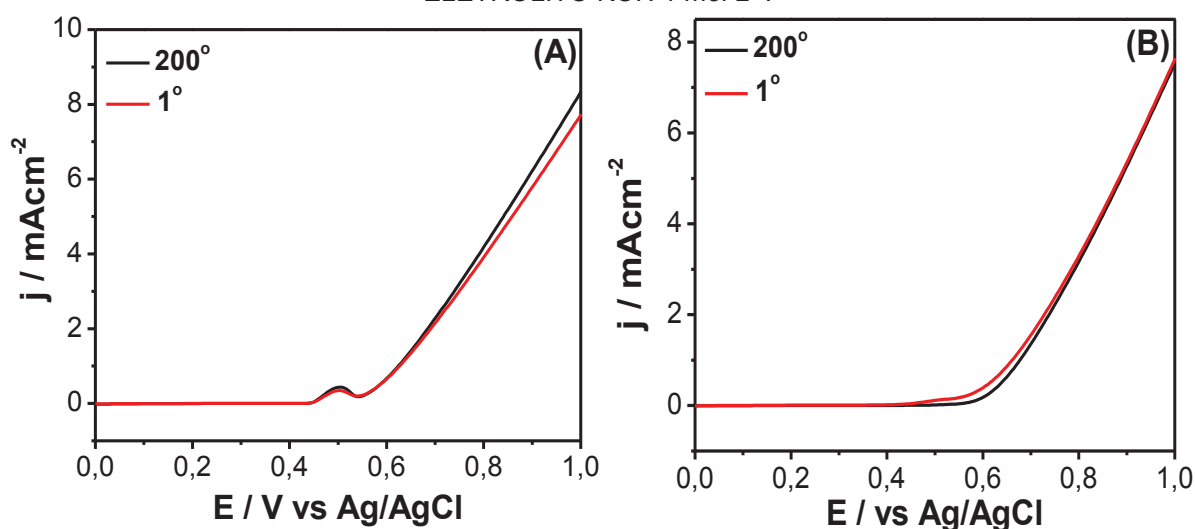
Visando o estudo da estabilidade desses materiais, a FIGURA 75 ilustra as curvas de polarização do 1º e do 200º ciclo de medida para o mesmo filme. Ambos os materiais de Ni (FIGURA 75 A e B) não apresentaram perda de desempenho durante o uso, comprovado por meio da estabilidade da densidade de corrente entre eles. Entretanto, os materiais a base de Ag (FIGURA 76 A e B) apresentaram uma significativa perda do desempenho, tanto na corrente final como nos processos redox que perderam intensidade ou até mesmo não estão mais presentes, possivelmente a uma lixiviação das NPs de Ag.

TABELA 10 - MEDIÇÕES E PARÂMETROS CINÉTICOS DOS ELETROCATALISADORES PARA REO.

Catalisador	Eletrólito	Substrato	η -j / mV	Tafel slope/mV dec ⁻¹	Ref.
rGO/Ni	1 M KOH	ITO	510@1mAcm ⁻²	148	*
rGO/Ni(OH) ₂	1 M KOH	ITO	360@1mAcm ⁻²	120	*
rGO1/Ag	1 M KOH	ITO	680@1mAcm ⁻²	175	*
rGO1/Ag	1 M KOH	ITO	792@1mAcm ⁻²	379	*
NiOOH	0,1 M KOH/LiOH	PtO/AuO	375@5mAcm ⁻²	---	232
Ni(OH) ₂	0,1 M KOH	Au	410@1mAcm ⁻²	---	233
RuO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	Ti	240@1mAcm ⁻²	39	234
Co ₄ N	1 M KOH	CC	257@10mAcm ⁻²	44	235
(Ni,Co)Se _{0,85}	1 M KOH	CFP	255@10mAcm ⁻²	79	236
CoPi	1 M KPi	ITO	410@1mAcm ⁻²	62	237
BP	0,1 M KOH	Ti	370@10mAcm ⁻²	72,9	238

*Este trabalho. CFP: Papel de fibra de carbono. CC: Carbono *cloth*.

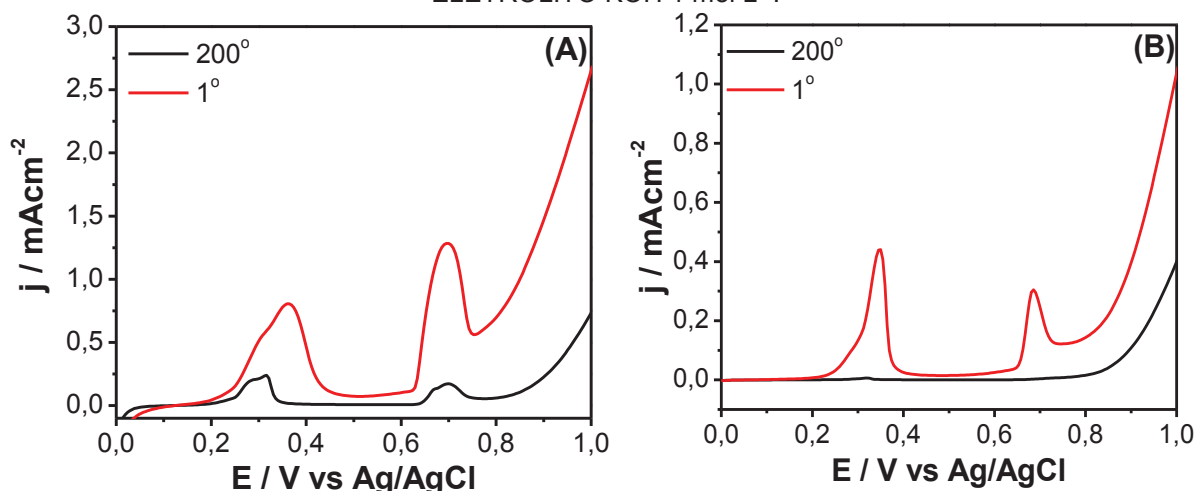
FIGURA 75 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REO POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) rGONi(OH)₂ E (B) rGONi. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO KOH 1 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

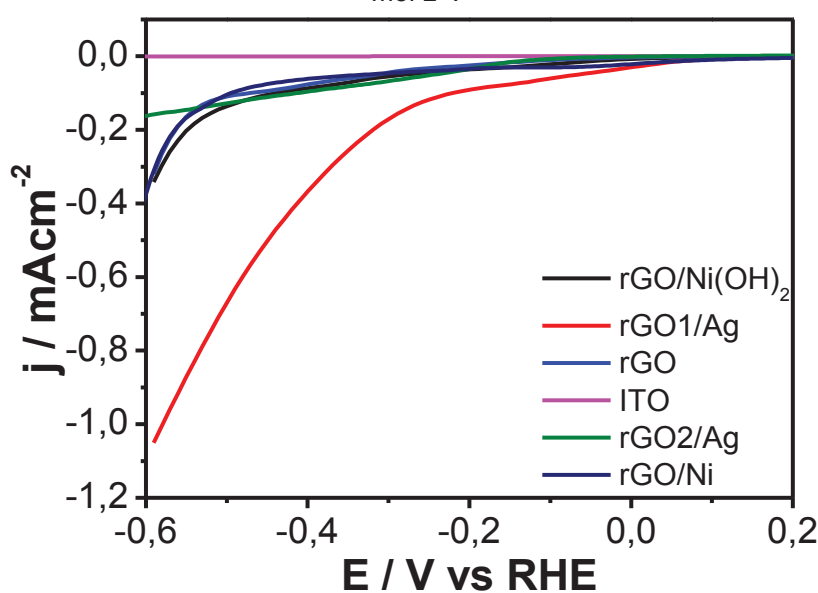
Os nanocompósitos sintetizados nesse trabalho também foram avaliados como eletrodos para REH em meio ácido com H₂SO₄, conforme ilustrado na FIGURA 77. É possível observar que todos os materiais descritos nesse trabalho não apresentaram significativa atividade catalítica para geração de H₂. O resultado é confirmado visto a baixa corrente gerada, além dos elevados potenciais necessários para o início da reação.

FIGURA 76 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REO POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) rGO1/Ag E (B) rGO2/Ag. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO KOH 1 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 77 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA REH COM OS NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS NESSE TRABALHO. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

Os valores de sobrepotenciais necessários para REH estão descritos no material em anexo. Entre os materiais, destaca-se o nanocompósito rGO1/Ag com o menor sobrepotencial para a densidade de corrente de -0,2 mAcm⁻². Os demais materiais apresentam sobrepotenciais próximos entre si, não indicando assim uma diferença significativa da atividade catalítica entre eles.

Portanto, os nanocompósitos foram estudados como prova de conceito para a utilização dos materiais como eletrodos para as reações de evolução REO e REH,

indicando que as melhores respostas foram obtidas para REO, com potenciais próximos aos valores descritos na literatura e materiais com estabilidade confirmada até 200 ciclos de polarização. Os eletrodos para REH não apresentaram boa resposta, entretanto isso não indica a impossibilidade do uso na geração de H_2 , porém alguns trabalhos extras devem ser realizados para otimização, como por exemplo: troca do eletrólito para meios básicos ou troca do eletrodo base para materiais mais condutores. Os resultados obtidos nessa parte do trabalho serviram como ótimas amostras para um estudo de prova de conceito, abrindo a possibilidade do estudo de outros materiais do nosso grupo que se apresentam como melhores candidatos para cátodos ou ânodos para a eletrólise da água. Interessante notar que o material com melhor atividade para geração de H_2 entre as duas rotas descritas nesse trabalho: hidrólise e eletroquímica é diferente, indicando que as diferentes estruturas/composições são de extrema importância nos processos catalíticos.

4. CONCLUSÕES

Reportamos uma nova abordagem para ancorar grupos IMZ e HD no GO por meio de ligação amida estável em filmes finos. Os materiais foram caracterizados e a funcionalização foi confirmada por meio de FTIR. Os materiais apresentaram alto grau de funcionalização, em contraste com outros métodos de funcionalização. Além da síntese dos materiais funcionalizados foram sintetizados diferentes nanocompósitos baseados em métodos previamente descritos. Os grupos ancorados/nanocompósitos têm muitas aplicações em potencial, mas nós nos concentramos em sua atividade catalítica em relação à degradação/sensoriamento de OF e geração de H₂.

A degradação dos OFs foi primeiramente avaliada com o DEDNPP com os materiais funcionalizados (GOIMZ e GOHD) e também com os nanocompósitos (rGO1/Ag e rGO/Ni). Os materiais apresentaram elevado desempenho catalítico. Os nanocatalisadores foram consecutivamente reciclados, mantendo a atividade, o que foi confirmado a partir de caracterizações pós-reação. Os materiais propostos têm potencial como agentes detoxificantes eficientes para eliminar estoques de guerra química e pesticidas. Os filmes finos ainda podem ser facilmente manuseados, lavados e reutilizados, apenas por imersão do filme no meio contaminado. Os materiais de maior atividade catalítica frente ao DEDNPP também foram aplicados na degradação do pesticida Paraoxon, apresentando um dos maiores incrementos catalíticos reportados da literatura. No geral, a deposição de materiais na forma de filmes finos se mostrou uma ferramenta poderosa para degradar OF e também para projetar enzimas artificiais, ou seja, nanoenzimas, que é um tema atual de elevado interesse.

Além da funcionalização foi realizado um estudo com o nanocompósito rGOSHAg, visando sua aplicação como substrato SERS para o sensoriamento do PNP, que é o produto da degradação do Paraoxon, sendo possível detectá-lo em concentrações de até 10⁻⁶ mol L⁻¹. O rGOSHAg também foi aplicado na degradação e sensoriamento *in situ* do PNP, indicando o multipapel que o material pode desempenhar.

O segundo objetivo do trabalho foi focado na aplicação dos nanocompósitos (rGO1/Ag, rGO2/Ag, rGO/Ni e rGO/Ni(OH)₂) na geração de H₂. Os nanocatalisadores de filmes finos foram propostos para promover a hidrólise do borohidreto para a produção de H₂, utilizando pequenas quantidades (~ 0,12-0,77 mg) e foram facilmente

obtidos pelo método interfacial L/L. Todos os nanocatalisadores mostraram uma atividade catalítica muito elevada para a geração de H_2 , que não foi observada nos componentes isolados. A atividade pronunciada pode ser atribuída a efeitos sinérgicos dos componentes homogeneamente distribuídos nos filmes finos. Os perfis cinéticos foram seguidos, obedecendo à equação de primeira ordem. Dois métodos foram propostos para o cálculo da atividade catalítica dos nanocatalisadores: (i) considerando a cinética da reação e (ii) o volume de H_2 produzido. Utilizando os dois métodos, os nanocatalisadores apresentaram resultados que estão entre os melhores já relatados para essa reação, destacando o rGO/Ni como o melhor material para produção de H_2 .

Os nanocompósitos também tiveram seu potencial avaliado como eletrodos para reações de evolução de O_2 e H_2 . A proposta nesse sentido foi exitosa para REO, com os materiais apresentando baixos sobrepotenciais para essa reação. A utilização para REH, entretanto, não se mostrou eficiente nas condições estudadas.

O trabalho desenvolvido, portanto, apresentou com sucesso a síntese e aplicação de diversos nanomateriais derivados de grafeno como catalisadores em diferentes reações, o que abre perspectivas futuras para ampliação do estudo dos materiais em outras áreas como, por exemplo: utilização dos materiais funcionalizados para outras reações de desfosforilação, otimização de sensores baseados em efeitos SERS que possam atuar em pequena escala como, por exemplo, na detecção de pesticidas em frutas.

REFERENCIAS

- 1 SANTOS, L. J. D.; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P. D. Fulereo C60 Quimica e Aplicacoes Química Nova, v. 33, p. 680-693, 2010.
- 2 ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestrutura De Carbono (Nanotubos, Grafeno) Quo Vadis. Química Nova, v. 36, p. 1533-1539, 2013.
- 3 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, v. 306, p. 666-669, 2004.
- 4 MATTHEW J. ALLEN, V. C. T., AND RICHARD B. KANER. Honeycomb Carbon A Review of Graphene. Chem Rev, v. 110, p. 132-145, 2010.
- 5 SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. Progress in Materials Science, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- 6 KAULING, A. P.; SEEFELDT, A. T.; PISONI, D. P.; PRADEEP, R. C.; BENTINI, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. The Worldwide Graphene Flake Production. Advanced Materials, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018.
- 7 LOPES, L. C.; DA SILVA, L. C.; VAZ, B. G.; OLIVEIRA, A. R. M.; OLIVEIRA, M. M.; ROCCO, M. L. M.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. Chemical Science, v. 9, n. 37, p. 7297-7303, 2018.
- 8 SOMANI, P. R.; SOMANI, S. P.; UMENO, M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. Chemical Physics Letters, v. 430, n. 1-3, p. 56-59, 2006.
- 9 EMTSEV, K. V.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J.; KELLOGG, G. L.; LEY, L.; MCCHESENEY, J. L.; OHTA, T.; RESHANOV, S. A.; ROHRL, J.; ROTENBERG, E.; SCHMID, A. K.; WALDMANN, D.; WEBER, H. B.; SEYLLER, T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. Nat Mater, v. 8, n. 3, p. 203-7, Mar 2009.
- 10 SHEN, J.; HU, Y.; SHI, M.; LU, X.; QIN, C.; LI, C.; YE, M. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. Chemistry of Materials, v. 21, n. 15, p. 3514-3520, 2009.
- 11 STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S.

- Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 282-286, 2006.
- 12 WILLIAM S. HUMMERS, R. E. O. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, p. 1339, 1958.
 - 13 SALVATIERRA, R. V.; SOUZA, V. H. R.; MATOS, C. F.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. *Carbon*, v. 93, p. 924-932, 11// 2015.
 - 14 LOPES, L. C. Síntese química do grafeno em interfaces líquido-líquido 2018. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Recurso eletrônico.
 - 15 ADEEL, M.; BILAL, M.; RASHEED, T.; SHARMA, A.; IQBAL, H. M. N. Graphene and graphene oxide: Functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 120, p. 1430-1440, 2018/12/01/ 2018.
 - 16 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898.
 - 17 BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249-259, 1859.
 - 18 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010/08/24 2010.
 - 19 DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5288-5301, 2014.
 - 20 ROYER, D. J. Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 17, n. 1, p. 159-167, 1961/04/01/ 1961.
 - 21 HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, v. 72, n. 4, p. 754-771, 1939.
 - 22 RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, v. 76, n. 3, p. 381-417, June 01 1947.

- 23 SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 369, n. 3-6, p. 327-340, 1969.
- 24 NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. A new structure model of graphite oxide. Carbon, v. 26, n. 3, p. 357-361, 1988/01/01/ 1988.
- 25 LERF, A.; BUCHSTEINER, A.; PIEPER, J.; SCHÖTTL, S.; DEKANY, I.; SZABO, T.; BOEHM, H. P. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 67, n. 5, p. 1106-1110, 2006/05/01/ 2006.
- 26 LERF, A.; HE, H.; RIEDL, T.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. Solid State Ionics, v. 101-103, p. 857-862, 1997/11/01/ 1997.
- 27 MAO, S.; PU, H.; CHEN, J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. RSC Advances, v. 2, n. 7, p. 2643-2662, 2012.
- 28 DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- 29 CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. Chemical Reviews, v. 112, n. 11, p. 6027-6053, 2012/11/14 2012.
- 30 KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. Progress in Materials Science, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.
- 31 NANDANAPALLI, K. R.; MUDUSU, D.; LEE, S. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. Carbon, v. 152, p. 954-985, 2019/11/01/ 2019.
- 32 GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; ZBORIL, R.; KIM, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. Chemical Reviews, v. 112, n. 11, p. 6156-6214, 2012/11/14 2012.
- 33 ECONOMOPOULOS, S. P.; TAGMATARCHIS, N. Chemical Functionalization of Exfoliated Graphene. Chemistry – A European Journal, v. 19, n. 39, p. 12930-12936, 2013.

- 34 STANKOVICH, S.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, v. 44, n. 15, p. 3342-3347, 2006.
- 35 XU, Y.; LIU, Z.; ZHANG, X.; WANG, Y.; TIAN, J.; HUANG, Y.; MA, Y.; ZHANG, X.; CHEN, Y. A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. *Advanced Materials*, v. 21, n. 12, p. 1275-1279, 2009.
- 36 YANG, H.; SHAN, C.; LI, F.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L. Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. *Chemical Communications*, n. 26, p. 3880-3882, 2009.
- 37 SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 6, p. 1679-1682, 2008/06/01 2008.
- 38 ENGLERT, J. M.; DOTZER, C.; YANG, G.; SCHMID, M.; PAPP, C.; GOTTFRIED, J. M.; STEINRÜCK, H.-P.; SPIECKER, E.; HAUKE, F.; HIRSCH, A. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nat Chem*, v. 3, n. 4, p. 279-286, 2011.
- 39 FANG, M.; WANG, K.; LU, H.; YANG, Y.; NUTT, S. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 10, p. 1982-1992, 2010.
- 40 ZHANG, B.; CHEN, Y.; XU, L.; ZENG, L.; HE, Y.; KANG, E.-T.; ZHANG, J. Growing poly(N-vinylcarbazole) from the surface of graphene oxide via RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, n. 9, p. 2043-2050, 2011.
- 41 NIYOGI, S.; BEKYAROVA, E.; ITKIS, M. E.; MCWILLIAMS, J. L.; HAMON, M. A.; HADDON, R. C. Solution Properties of Graphite and Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 24, p. 7720-7721, 2006/06/01 2006.
- 42 CHEN, G.; ZHAI, S.; ZHAI, Y.; ZHANG, K.; YUE, Q.; WANG, L.; ZHAO, J.; WANG, H.; LIU, J.; JIA, J. Preparation of sulfonic-functionalized graphene oxide as ion-exchange material and its application into electrochemiluminescence analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, n. 7, p. 3136-3141, 2011.
- 43 KASPRZAK, A.; ZUCHOWSKA, A.; POPLAWSKA, M. Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 14, p. 2018-2026, 2018.

- 44 NAKAYAMA-RATCHFORD, N.; BANGSARUNTIP, S.; SUN, X.; WELSHER, K.; DAI, H. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes by Fluorescein–Polyethylene Glycol: Supramolecular Conjugates with pH-Dependent Absorbance and Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 9, p. 2448-2449, 2007/03/01 2007.
- 45 ZHAO, Y.-L.; STODDART, J. F. Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 8, p. 1161-1171, 2009/08/18 2009.
- 46 BEI, H. P.; YANG, Y.; ZHANG, Q.; TIAN, Y.; LUO, X.; YANG, M.; ZHAO, X. Graphene-Based Nanocomposites for Neural Tissue Engineering. *Molecules*, v. 24, n. 4, p. 658, 2019.
- 47 LONKAR, S. P.; DESHMUKH, Y. S.; ABDALA, A. A. Recent advances in chemical modifications of graphene. *Nano Research*, v. 8, n. 4, 2015.
- 48 ZHANG, Z.; HUANG, H.; YANG, X.; ZANG, L. Tailoring Electronic Properties of Graphene by π – π Stacking with Aromatic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 22, p. 2897-2905, 2011/11/17 2011.
- 49 KIM, D.; HU, S.; TARAKESHWAR, P.; KIM, K. S.; LISY, J. M. Cation– π Interactions: A Theoretical Investigation of the Interaction of Metallic and Organic Cations with Alkenes, Arenes, and Heteroarenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, n. 8, p. 1228-1238, 2003/02/01 2003.
- 50 XU, Z.; SINGH, N. J.; KIM, S. K.; SPRING, D. R.; KIM, K. S.; YOON, J. Induction-Driven Stabilization of the Anion– π Interaction in Electron-Rich Aromatics as the Key to Fluoride Inclusion in Imidazolium-Cage Receptors. *Chemistry – A European Journal*, v. 17, n. 4, p. 1163-1170, 2011.
- 51 GÖRTZ, H.-H.; BREINER, T. Nanocomposites Science and Technology. By Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler, and Paul V. Braun. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 15, p. 1909-1910, 2004.
- 52 BONACCORSO, F.; SUN, Z.; HASAN, T.; FERRARI, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics*, v. 4, n. 9, p. 611-622, 2010.
- 53 LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.

- 54 DENG, D.; NOVOSELOV, K. S.; FU, Q.; ZHENG, N.; TIAN, Z.; BAO, X. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nano*, v. 11, n. 3, p. 218-230, 03/print 2016.
- 55 WANG, H.; ROBINSON, J. T.; DIANKOV, G.; DAI, H. Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 10, p. 3270-3271, 2010/03/17 2010.
- 56 FONSACA, J. E. S.; HOSTERT, L.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 20, p. 9591-9603, 2017.
- 57 AGEENEHU, A. K.; PAN, C.-J.; RICK, J.; LEE, J.-F.; SU, W.-N.; HWANG, B.-J. Enhanced hydrogen generation by cocatalytic Ni and NiO nanoparticles loaded on graphene oxide sheets. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 27, p. 13849-13854, 2012.
- 58 XU, H.; AIZPURUA, J.; KALL, M.; APELL, P. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review E*, v. 62, p. 4318, 2000.
- 59 SUBRAMANIAN, P.; NIEDZIOLKA-JONSSON, J.; LESNIEWSKI, A.; WANG, Q.; LI, M.; BOUKHERROUB, R.; SZUNERITS, S. Preparation of reduced graphene oxide–Ni(OH)₂ composites by electrophoretic deposition: application for non-enzymatic glucose sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 15, p. 5525-5533, 2014.
- 60 KANIYOOR, A.; IMRAN JAFRI, R.; AROCKIADOSS, T.; RAMAPRABHU, S. Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor. *Nanoscale*, v. 1, n. 3, p. 382-386, 2009.
- 61 SHEN, J.; SHI, M.; LI, N.; YAN, B.; MA, H.; HU, Y.; YE, M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Research*, v. 3, n. 5, p. 339-349, 2010.
- 62 MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: preparation, characterization and application as SERS substrates. *J Colloid Interface Sci*, v. 438, p. 29-38, Jan 15 2015.
- 63 NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO JR, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin

- films applied in batteries, electrochromism and sensors. *Scientific Reports*, v. 6, p. 33806, 09/22/online 2016.
- 64 DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.
- 65 PHILIPPOT, K.; SERP, P. Concepts in Nanocatalysis. In: (Ed.). *Nanomaterials in Catalysis*, 2012. p.1-54.
- 66 RAMPINO, L. D.; NORD, F. F. Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 63, n. 10, p. 2745-2749, 1941/10/01 1941.
- 67 PARRAVANO, G. Surface reactivity of supported gold: II. Hydrogen transfer between benzene and cyclohexane. *Journal of Catalysis*, v. 18, n. 3, p. 320-328, 1970/09/01/ 1970.
- 68 HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IIJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, v. 115, n. 2, p. 301-309, 1989/02/01/ 1989.
- 69 MASATAKE, H.; TETSUHIKO, K.; HIROSHI, S.; NOBUMASA, Y. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, v. 16, n. 2, p. 405-408, 1987.
- 70 RODRIGUES, T. S.; DA SILVA, A. G. M.; CAMARGO, P. H. C. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 11, p. 5857-5874, 2019.
- 71 SINGOREDJO, L.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J.-M.; BOEHM, H.-P. Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Carbon*, v. 31, n. 1, p. 213-222, 1993/01/01/ 1993.
- 72 BANDOSZ, T. J. Chapter 5 Desulfurization on activated carbons. In: BANDOSZ, T. J. (Ed.). *Interface Science and Technology*: Elsevier, v.7, 2006. p.231-292. ISBN 1573-4285.
- 73 LARSEN, E. C.; WALTON, J. H. Activated Carbon as a Catalyst in Certain Oxidation-Reduction Reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 44, n. 1, p. 70-85, 1940/01/01 1940.

- 74 PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups. *Applied Catalysis A: General*, v. 184, n. 1, p. 153-160, 1999/08/02/ 1999.
- 75 NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 312, p. 99-148, 2016/04/01/ 2016.
- 76 SU, D. S.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chem Rev*, v. 113, n. 8, p. 5782-816, Aug 14 2013.
- 77 JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 2, p. 948-979, 2015/01/12/ 2015.
- 78 FAN, X.; ZHANG, G.; ZHANG, F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 10, p. 3023-3035, 2015.
- 79 KODOMARI, M.; SUZUKI, Y.; YOSHIDA, K. Graphite as an effective catalyst for Friedel–Crafts acylation. *Chemical Communications*, n. 16, p. 1567-1568, 1997.
- 80 SEREDA, G. A.; RAJPARA, V. B.; SLABA, R. L. The synthetic potential of graphite-catalyzed alkylation. *Tetrahedron*, v. 63, n. 34, p. 8351-8357, 2007/08/20/ 2007.
- 81 LÜCKING, F.; KÖSER, H.; JANK, M.; RITTER, A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2607-2614, 1998/09/01/ 1998.
- 82 BYUNG, H. H.; DAE, H. S.; SUNG, Y. C. Graphite catalyzed reduction of aromatic and aliphatic nitro compounds with hydrazine hydrate. *Tetrahedron Letters*, v. 26, n. 50, p. 6233-6234, 1985/01/01/ 1985.
- 83 GARRIGUES, B.; LAPORTE, C.; LAURENT, R.; LAPORTERIE, A.; DUBAC, J. Microwave-Assisted Diels-Alder Reaction Supported on Graphite. *Liebigs Annalen*, v. 1996, n. 5, p. 739-741, 1996.
- 84 GARRIGUES, B.; LAURENT, R.; LAPORTE, C.; LAPORTERIE, A.; DUBAC, J. Microwave-Assisted Carbonyl Diels-Alder and Carbonyl-Ene Reactions Supported on Graphite. *Liebigs Annalen*, v. 1996, n. 5, p. 743-744, 1996.

- 85 DREYER, D. R.; JIA, H.-P.; BIELAWSKI, C. W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 38, p. 6813-6816, 2010.
- 86 VIJAY KUMAR, A.; RAMA RAO, K. Recyclable graphite oxide catalyzed Friedel–Crafts addition of indoles to α,β -unsaturated ketones. *Tetrahedron Letters*, v. 52, n. 40, p. 5188-5191, 2011/10/05/ 2011.
- 87 DREYER, D. R.; JARVIS, K. A.; FERREIRA, P. J.; BIELAWSKI, C. W. Graphite oxide as a carbocatalyst for the preparation of fullerene-reinforced polyester and polyamide nanocomposites. *Polymer Chemistry*, v. 3, n. 3, p. 757-766, 2012.
- 88 PAN, Y.; WANG, S.; KEE, C. W.; DUBUISSON, E.; YANG, Y.; LOH, K. P.; TAN, C.-H. Graphene oxide and Rose Bengal: oxidative C–H functionalisation of tertiary amines using visible light. *Green Chemistry*, v. 13, n. 12, p. 3341-3344, 2011.
- 89 GAO, Y.; MA, D.; WANG, C.; GUAN, J.; BAO, X. Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature. *Chemical Communications*, v. 47, n. 8, p. 2432-2434, 2011.
- 90 LONG, J.; XIE, X.; XU, J.; GU, Q.; CHEN, L.; WANG, X. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 4, p. 622-631, 2012/04/06 2012.
- 91 JI, J.; ZHANG, G.; CHEN, H.; WANG, S.; ZHANG, G.; ZHANG, F.; FAN, X. Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst. *Chemical Science*, v. 2, n. 3, p. 484-487, 2011.
- 92 LI, X.-H.; CHEN, J.-S.; WANG, X.; SUN, J.; ANTONIETTI, M. Metal-Free Activation of Dioxygen by Graphene/g-C₃N₄ Nanocomposites: Functional Dyads for Selective Oxidation of Saturated Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 21, p. 8074-8077, 2011/06/01 2011.
- 93 WANG, S.; NAI, C. T.; JIANG, X.-F.; PAN, Y.; TAN, C.-H.; NESLADEK, M.; XU, Q.-H.; LOH, K. P. Graphene Oxide–Polythiophene Hybrid with Broad-Band Absorption and Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 17, p. 2332-2336, 2012/09/06 2012.
- 94 SU, C.; LOH, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 10, p. 2275-2285, 2013/10/15 2013.
- 95 SCHEUERMANN, G. M.; RUMI, L.; STEURER, P.; BANNWARTH, W.; MÜLHAUPT, R. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its

- Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 23, p. 8262-8270, 2009/06/17 2009.
- 96 SIAMAKI, A. R.; KHDER, A. E. R. S.; ABDELSAYED, V.; EL-SHALL, M. S.; GUPTON, B. F. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 1, p. 1-11, 2011/04/01/ 2011.
- 97 KOU, R.; SHAO, Y.; WANG, D.; ENGELHARD, M. H.; KWAK, J. H.; WANG, J.; VISWANATHAN, V. V.; WANG, C.; LIN, Y.; WANG, Y.; AKSAY, I. A.; LIU, J. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*, v. 11, n. 5, p. 954-957, 2009.
- 98 XIE, L.; WU, Y.; YI, W.; ZHU, L.; XIANG, J.; HE, W. Gold-Catalyzed Hydration of Haloalkynes to α -Halomethyl Ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 78, n. 18, p. 9190-9195, 2013/09/20 2013.
- 99 LÓPEZ GUERRA, E.; SHANMUGHARAJ, A. M.; CHOI, W. S.; RYU, S. H. Thermally reduced graphene oxide-supported nickel catalyst for hydrogen production by propane steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 468, p. 467-474, 2013/11/05/ 2013.
- 100 VOGGU, R.; PAL, S.; PATI, S. K.; RAO, C. N. R. Semiconductor to metal transition in SWNTs caused by interaction with gold and platinum nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 21, p. 215211, 2008/04/18 2008.
- 101 ZHANG, H.; PAN, X.; LIU, J.; QIAN, W.; WEI, F.; HUANG, Y.; BAO, X. Enhanced Catalytic Activity of Sub-nanometer Titania Clusters Confined inside Double-Wall Carbon Nanotubes. *ChemSusChem*, v. 4, n. 7, p. 975-980, 2011.
- 102 ENERGÉTICA, E. D. P. Balanço Energético Nacional 2015: Ano base 2014. ENERGIA. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia 2015.
- 103 MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2006.

- 104 TOZZINI, V.; PELLEGRINI, V. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 1, p. 80-89, 2013.
- 105 WANG, L.; WELLER, C. L.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 7, p. 573-581, 2008/07/01/ 2008.
- 106 HIRUNPINYOPAS, W.; RODGERS, A. N. J.; WORRALL, S. D.; BISSETT, M. A.; DRYFE, R. A. W. Hydrogen Evolution at Liquid|Liquid Interfaces Catalyzed by 2D Materials. *ChemNanoMat*, v. 3, n. 6, p. 428-435, 2017.
- 107 CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem*, v. 9, n. 9, p. 1523-1544, 2017.
- 108 PREUSTER, P.; PAPP, C.; WASSERSCHIED, P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy. *Accounts of Chemical Research*, v. 50, n. 1, p. 74-85, 2017/01/17 2017.
- 109 VEZIROGLU, T. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Springer Netherlands, 2007. ISBN 9781402055140.
- 110 HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009/01/30/ 2009.
- 111 NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 597-611, 2017/01/01/ 2017.
- 112 NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 10, p. 3952-3991, 2007/10/01 2007.
- 113 LAURINAVICHENE, T. V.; KOSOUROV, S. N.; GHIRARDI, M. L.; SEIBERT, M.; TSYGANKOV, A. A. Prolongation of H₂ photoproduction by immobilized, sulfur-limited *Chlamydomonas reinhardtii* cultures. *Journal of Biotechnology*, v. 134, n. 3, p. 275-277, 2008/04/30/ 2008.
- 114 KOVÁCS, K. L.; MARÓTI, G.; RÁKHELY, G. A novel approach for biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 11, p. 1460-1468, 2006/09/01/ 2006.
- 115 ABDALLA, A. M.; HOSSAIN, S.; NISFINDY, O. B.; AZAD, A. T.; DAWOOD, M.; AZAD, A. K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges

with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, v. 165, p. 602-627, 2018/06/01/ 2018.

- 116 SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C. Sodium borohydride as a fuel for the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 8, p. 3980-4001, 2011.
- 117 BRACK, P.; DANN, S. E.; WIJAYANTHA, K. G. U. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions. *Energy Science & Engineering*, v. 3, n. 3, p. 174-188, 2015.
- 118 DEMIRCI, U. B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 6, p. 2673-2691, 2015/02/19/ 2015.
- 119 SCHLESINGER, H. I.; BROWN, H. C.; FINHOLT, A. E.; GILBREATH, J. R.; HOEKSTRA, H. R.; HYDE, E. K. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen¹. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, n. 1, p. 215-219, 1953/01/01 1953.
- 120 KEÇELI, E.; ÖZKAR, S. Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 286, n. 1, p. 87-91, 2008/05/01/ 2008.
- 121 CHO, K. W.; KWON, H. S. Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, v. 120, n. 3, p. 298-304, 2007/02/28/ 2007.
- 122 HUA, D.; HANXI, Y.; XINPING, A.; CHUANSIN, C. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, n. 10, p. 1095-1100, 2003/10/01/ 2003.
- 123 HOLBROOK, K. A.; TWIST, P. J. Hydrolysis of the borohydride ion catalysed by metal-boron alloys. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, n. 0, p. 890-894, 1971.
- 124 PARK, J.-H.; SHAKKTHIVEL, P.; KIM, H.-J.; HAN, M.-K.; JANG, J.-H.; KIM, Y.-R.; KIM, H.-S.; SHUL, Y.-G. Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell

- application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 7, p. 1845-1852, 2008/04/01/ 2008.
- 125 WU, C.; ZHANG, H.; YI, B. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells. *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 477-483, 2004/09/01/ 2004.
 - 126 KIM, J.-H.; LEE, H.; HAN, S.-C.; KIM, H.-S.; SONG, M.-S.; LEE, J.-Y. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, n. 3, p. 263-267, 2004/03/01/ 2004.
 - 127 HU, K.; JEONG, S.; WAKISAKA, M.; FUJITA, J.-I.; ITO, Y. Bottom-up Synthesis of Porous NiMo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction. *Metals*, v. 8, n. 2, p. 83, 2018.
 - 128 MA, Y.; HE, Z.; WU, Z.; ZHANG, B.; ZHANG, Y.; DING, S.; XIAO, C. Galvanic-replacement mediated synthesis of copper–nickel nitrides as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 47, p. 24850-24858, 2017.
 - 129 YIN, X.; SUN, G.; SONG, A.; WANG, L.; WANG, Y.; DONG, H.; SHAO, G. A novel structure of Ni-(MoS₂/GO) composite coatings deposited on Ni foam under supergravity field as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, v. 249, p. 52-63, 2017/09/20/ 2017.
 - 130 HUANG, Y.; GE, J.; HU, J.; ZHANG, J.; HAO, J.; WEI, Y. Nitrogen-Doped Porous Molybdenum Carbide and Phosphide Hybrids on a Carbon Matrix as Highly Effective Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 6, p. 1701601, 2018.
 - 131 OECD. *Agricultural Policy Monitoring and Evaluation*. OECD Publishing, 2016. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1787/agr_pol-2016-en >.
 - 132 SAÚDE, M. D. *Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos*. Ministério da Saúde. Brasília. 2016
 - 133 KIM, K.; TSAY, O. G.; ATWOOD, D. A.; CHURCHILL, D. G. Destruction and detection of chemical warfare agents. *Chem Rev*, v. 111, n. 9, p. 5345-403, Sep 14 2011.
 - 134 DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A química dos ésteres de fosfato. *Química Nova*, v. 26, p. 745-753, 2003.

- 135 MASSIAH, M. A.; VIRAGH, C.; REDDY, P. M.; KOVACH, I. M.; JOHNSON, J.; ROSENBERRY, T. L.; MILDVAN, A. S. Short, Strong Hydrogen Bonds at the Active Site of Human Acetylcholinesterase: Proton NMR Studies. *Biochemistry*, v. 40, n. 19, p. 5682-5690, 2001/05/01 2001.
- 136 GUTFREUND, H.; STURTEVANT, J. M. The mechanism of the reaction of chymotrypsin with p-nitrophenyl acetate. *Biochemical Journal*, v. 63, n. 4, p. 656-661, 1956-08-01 00:00:00 1956.
- 137 GULER, M. O.; STUPP, S. I. A Self-Assembled Nanofiber Catalyst for Ester Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 40, p. 12082-12083, 2007/10/01 2007.
- 138 SILVA, V. B. D. CATÁLISE COM DERIVADOS DE IMIDAZOL EM REAÇÕES COM ORGANOFOFORADOS: EFEITO DO SUBSTITUINTE 2017. (Mestrado). Química, UFPR, UFPR.
- 139 ORTH, E. S.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, V. B.; OLIVEIRA, A. R. M.; OCAMPOS, F. M. M.; BARISON, A. Mechanistic insight on the catalytic detoxification of Paraoxon mediated by imidazole: Furnishing optimum scaffolds for scavenging organophosphorus agents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 403, p. 93-98, 7// 2015.
- 140 KIRBY, A. J.; DAVIES, J. E.; BRANDÃO, T. A. S.; DA SILVA, P. F.; ROCHA, W. R.; NOME, F. Hydroxylamine as an Oxygen Nucleophile. Structure and Reactivity of Ammonia Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 38, p. 12374-12375, 2006/09/01 2006.
- 141 MIREJOVSKY, D. Behavior of imidazole on poly(ethylenimine) derivatives; hydrolysis of p-nitrophenyl caproate. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 44, n. 26, p. 4881-4886, 1979/12/01 1979.
- 142 MELLO, R. S.; ORTH, E. S.; LOH, W.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. *Langmuir*, v. 27, n. 24, p. 15112-15119, 2011/12/20 2011.
- 143 KITANO, H.; SUN, Z. H.; ISA, N. Functionalized polymer lattices. 2. Catalytic effects of imidazole-containing lattices on hydrolyses of phenyl esters. *Macromolecules*, v. 16, n. 8, p. 1306-1310, 1983/08/01 1983.
- 144 ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; ALMEIDA, T. G.; DOMINGUES, S. H.; FERREIRA, J. G. L.; ZARBIN, A. J. G. Functionalized graphene oxide as a

- nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. *Chemical Communications*, v. 50, n. 69, p. 9891-9894, 2014.
- 145 PACSIAL-ONG, E. J.; AGUILAR, Z. P. Chemical warfare agent detection: a review of current trends and future perspective. *Frontiers in bioscience (Scholar edition)*. 5: 516-543 p. 2013.
- 146 VENDRELL, M.; MAITI, K. K.; DHALIWAL, K.; CHANG, Y.-T. Surface-enhanced Raman scattering in cancer detection and imaging. *Trends in Biotechnology*, v. 31, n. 4, p. 249-257, 2013.
- 147 PANG, S.; LABUZA, T. P.; HE, L. Development of a single aptamer-based surface enhanced Raman scattering method for rapid detection of multiple pesticides. *Analyst*, v. 139, n. 8, p. 1895-1901, 2014.
- 148 NIE, Y.; TENG, Y.; LI, P.; LIU, W.; SHI, Q.; ZHANG, Y. Label-free aptamer-based sensor for specific detection of malathion residues by surface-enhanced Raman scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 191, p. 271-276, 2018/02/15/ 2018.
- 149 WONG, A.; SILVA, T. A.; CAETANO, F. R.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; JANEGITZ, B. C. An Overview of Pesticide Monitoring at Environmental Samples Using Carbon Nanotubes-Based Electrochemical Sensors. C — *Journal of Carbon Research*, v. 3, n. 1, p. 8, 2017.
- 150 NSIBANDE, S. A.; FORBES, P. B. C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials – A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 945, p. 9-22, 2016/11/16/ 2016.
- 151 PUNDIR, C. S.; MALIK, A.; PREETY. Bio-sensing of organophosphorus pesticides: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 140, p. 111348, 2019/09/01/ 2019.
- 152 LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: Formation and color. *Materials Today*, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.
- 153 FARIA, D. L. A. D.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova*, v. 22, n. 4, p. 541-552, 1999.
- 154 SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. O EFEITO SERS NA ANÁLISE DE TRAÇOS: O PAPEL DAS SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 805-810, 2006.

- 155 STUART, D. A.; BIGGS, K. B.; VAN DUYNE, R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy of half-mustard agent. *Analyst*, v. 131, n. 4, p. 568-572, 2006.
- 156 SYLVIA, J. M.; JANNI, J. A.; KLEIN, J. D.; SPENCER, K. M. Surface-Enhanced Raman Detection of 2,4-Dinitrotoluene Impurity Vapor as a Marker To Locate Landmines. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 23, p. 5834-5840, 2000/12/01 2000.
- 157 COSTA, J. C. S.; ANDO, R. A.; SANT'ANA, A. C.; CORIO, P. Surface-enhanced Raman spectroscopy studies of organophosphorous model molecules and pesticides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 45, p. 15645-15651, 2012.
- 158 MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 438, p. 29-38, 2015/01/15/ 2015.
- 159 ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. *Carbon*, v. 61, p. 543-550, 2013.
- 160 DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chem. Commun.*, v. 47, n. 9, p. 2592-2594, 2011.
- 161 MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, v. 37, p. 1639-1645, 2014.
- 162 OLIVEIRA, A., R. M. ; ZARBIN, A. J. G. Um Procedimento Simples e Barato Para a Construção De Um Equipamento "Dip-Coating" Para Deposição De Filmes Em Laboratório. *Química Nova*, v. 28, p. 141-144, 2005.
- 163 HOSTERT, L.; BLASKIEVICZ, S. F.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis*, v. 356, p. 75-84, 2017/12/01/ 2017.
- 164 NGO, Y. H.; LI, D.; SIMON, G. P.; GARNIER, G. Effect of cationic polyacrylamides on the aggregation and SERS performance of gold

- nanoparticles-treated paper. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 392, p. 237-246, 2013.
- 165 SHEN, J.; LI, T.; LONG, Y.; SHI, M.; LI, N.; YE, M. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 6, p. 2134-2140, 2012.
 - 166 YANG, J.; ZHOU, Y.; SUN, L.; ZHAO, N.; ZANG, C.; CHENG, X. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 12, p. 5056-5060, 2012.
 - 167 YANG, H.; ZHOU, W.; YU, B.; WANG, Y.; CONG, C.; YU, T. Uniform Decoration of Reduced Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*, v. 2012, p. 1-8, 2012.
 - 168 WAN, L.; WANG, X.; WANG, S.; LI, S.; LI, Q.; TIAN, R.; LI, M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of imidazole derivatives functionalized single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 22, n. 4, p. 331-336, 2009.
 - 169 KACZOR, A.; SZCZEPANSKI, J.; VALA, M.; KOZŁOWSKI, H.; PRONIEWICZ, L. M. Infrared absorption spectra of 2-(hydroxyimino)propanohydroxamic and oxalodihydroxamic acids isolated in argon matrices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 11, p. 2337-2343, 2003.
 - 170 MANDAL, B. H.; RAHMAN, M. L.; YUSOFF, M. M.; CHONG, K. F.; SARKAR, S. M. Bio-waste corn-cob cellulose supported poly(hydroxamic acid) copper complex for Huisgen reaction: Waste to wealth approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 156, p. 175-181, 2017/01/20/ 2017.
 - 171 HOIDY, W. H.; AHMAD, M. B.; EMAD A. JAFFAR AL-MULLA; YUNUS, W. M. Z. W.; IBRAHIM, N. A. B. Synthesis and Characterization of Fatty Hydroxamic Acids from Triacylglycerides. *Journal of Oleo Science*, v. 59, n. 1, p. 15-19, 2010.
 - 172 PARK, M. J.; LEE, J. K.; LEE, B. S.; LEE, Y.-W.; CHOI, I. S.; LEE, S.-G. Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anions on Solubility. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 6, p. 1546-1551, 2006/03/01 2006.
 - 173 ORTH, E. S.; FONSACA, J. E.; ALMEIDA, T. G.; DOMINGUES, S. H.; FERREIRA, J. G.; ZARBIN, A. J. G. Functionalized graphene oxide as a

- nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. Chem. Commun., v. 50, n. 69, p. 9891-4, Sep 7 2014.
- 174 ZARBIN, H. M. C. F. M. E. G. C. N. S. H. D. A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. Química Nova, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- 175 FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Physical Review Letters, v. 97, n. 18, 2006.
- 176 MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. Physics Reports, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.
- 177 BANDO, T.; IIDA, H.; TAO, Z.-F.; NARITA, A.; FUKUDA, N.; YAMORI, T.; SUGIYAMA, H. Sequence Specificity, Reactivity, and Antitumor Activity of DNA-Alkylating Pyrrole-Imidazole Diamides. Chemistry & Biology, v. 10, n. 8, p. 751-758, 2003.
- 178 SUBRAHMANYAM, K. S.; VIVEKCHAND, S. R. C.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. J. Mater. Chem., v. 18, n. 13, p. 1517, 2008.
- 179 LUO, D.; ZHANG, G.; LIU, J.; SUN, X. Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide. The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, n. 23, p. 11327-11335, 2011/06/16 2011.
- 180 WANG, X.; HUANG, P.; LIU, H.; LI, C.; SHEN, G.; CUI, D. Metal ion-directed solution-phase tailoring: from large-area graphene oxide into nanoscale pieces. Nanoscale Research Letters, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2013/05/14 2013.
- 181 AMENDOLA, V.; BAKR, O.; STELLACCI, F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. Plasmonics, v. 5, n. 1, p. 85-97, 2010.
- 182 BROMBERG, L.; SCHREUDER-GIBSON, H.; CREASY, W. R.; MCGARVEY, D. J.; FRY, R. A.; HATTON, T. A. Degradation of Chemical Warfare Agents by Reactive Polymers. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 3, p. 1650-1659, 2009/02/04 2009.

- 183 CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Highly efficient hydrolysis of phosphodiester by a copper(II)-chelated chitosan magnetic nanocarrier. *Reactive and Functional Polymers*, v. 69, n. 8, p. 601-605, 2009.
- 184 BANDOSZ, T. J.; LASKOSKI, M.; MAHLE, J.; MOGILEVSKY, G.; PETERSON, G. W.; ROSSIN, J. A.; WAGNER, G. W. Reactions of VX, GD, and HD with $Zr(OH)_4$: Near Instantaneous Decontamination of VX. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 21, p. 11606-11614, 2012/05/31 2012.
- 185 ORTH, E. S. REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS DE DESFOSFORILAÇÃO COM IMIDAZOL E HIDROXAMATO: MODELAGEM EM SISTEMAS INTRA- E INTERMOLECULAR, POLIMÉRICO E MICELAR. 2011. 215 (PhD). Química, UFSC, Florianópolis.
- 186 COSTA, R. P. M. D.; KHALIL, T. C.; SANTOS, A. P. F. D.; ANDRADE, D. F. D.; D'AVILA, L. A. Determinação do teor de biodiesel em diesel empregando o ensaio colorimétrico do ácido hidroxâmico. *Química Nova*, v. 38, n. 4, p. 563-569, 2014.
- 187 FERREIRA, J. G. L.; GREIN-IANKOVSKI, A.; OLIVEIRA, M. A. S.; SIMASTOSIN, F. F.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; ORTH, E. S. A tailored biocatalyst achieved by the rational anchoring of imidazole groups on a natural polymer: furnishing a potential artificial nuclease by sustainable materials engineering. *Chemical Communications*, v. 51, n. 28, p. 6210-6213, 2015.
- 188 ORTH, E. S.; WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Phosphorylimidazole derivatives: potentially biosignaling molecules. *J Org Chem*, v. 76, n. 19, p. 8003-8, Oct 7 2011.
- 189 KOEHLER, F. M.; JACOBSEN, A.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; STARK, W. J. Selective chemical modification of graphene surfaces: distinction between single- and bilayer graphene. *Small*, v. 6, n. 10, p. 1125-30, May 21 2010.
- 190 SUNIL KUMAR, K. B.; ANKATHIL, R.; DEVI, K. S. Chromosomal Aberrations Induced by Methyl Parathion in Human Peripheral Lymphocytes of Alcoholics and Smokers. *Human & Experimental Toxicology*, v. 12, n. 4, p. 285-288, 1993/07/01 1993.
- 191 CAMPOS, R. B.; SANTOS, E. H.; OLIVEIRA, A. R. M.; OCAMPOS, F. M. M.; SOUZA, B. S.; BARISON, A.; ORTH, E. S. Reactivity of Imidazole Derivatives toward Phosphate Triester in DMSO/Water Mixtures: A Comprehensive Study

- on the Solvent Effect. The Journal of Organic Chemistry, v. 80, n. 15, p. 7572-7580, 2015/08/07 2015.
- 192 ANVISA. Nota técnica: Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da parationa metílica. 2012
- 193 KUMAR, K. S.; ANKATHIL, R.; DEVI, K. Chromosomal aberrations induced by methyl parathion in human peripheral lymphocytes of alcoholics and smokers. Human & experimental toxicology, v. 12, n. 4, p. 285-288, 1993.
- 194 RASHID, K. A.; MUMMA, R. O. Genotoxicity of methyl parathion in short-term bacterial test systems. Journal of Environmental Science and Health, Part B, v. 19, n. 6, p. 565-577, 1984/01/01 1984.
- 195 ZIMMERMANN, L. M.; ALMERINDO, G. I.; MORA, J. R.; BECHTOLD, I. H.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Degradation of Methyl Paraaxon in the Presence of Mg^{2+} - Al^{3+} Mixed Oxides. The Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 49, p. 26097-26105, 2013/12/12 2013.
- 196 BROMBERG, L.; CHEN, L.; CHANG, E. P.; WANG, S.; HATTON, T. A. Reactive Silver and Cobalt Nanoparticles Modified with Fatty Acid Ligands Functionalized by Imidazole Derivatives. Chemistry of Materials, v. 22, n. 18, p. 5383-5391, 2010/09/28 2010.
- 197 TOTTEN, R. K.; WESTON, M. H.; PARK, J. K.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; NGUYEN, S. T. Catalytic Solvolytic and Hydrolytic Degradation of Toxic Methyl Paraaxon with La(catecholate)-Functionalized Porous Organic Polymers. ACS Catalysis, v. 3, n. 7, p. 1454-1459, 2013/07/05 2013.
- 198 MEDEIROS, M.; ORTH, E. S.; MANFREDI, A. M.; PAVEZ, P.; MICKE, G. A.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Dephosphorylation Reactions of Mono-, Di-, and Triesters of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate with Deferoxamine and Benzohydroxamic Acid. The Journal of Organic Chemistry, v. 77, n. 23, p. 10907-10913, 2012/12/07 2012.
- 199 GHOSH, K. K.; SATNAMI, M. L.; SINHA, D. Dephosphorylation of paraoxon by hydroxamate ions in micellar media. Tetrahedron Letters, v. 45, n. 49, p. 9103-9105, 2004/11/29/ 2004.
- 200 ORTH, E. S.; DA SILVA, P. L. F.; MELLO, R. S.; BUNTON, C. A.; MILAGRE, H. M. S.; EBERLIN, M. N.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Suicide Nucleophilic Attack: Reactions of Benzohydroxamate Anion with Bis(2,4-dinitrophenyl)

- Phosphate. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 74, n. 14, p. 5011-5016, 2009/07/17 2009.
- 201 ORTH, E. S.; BRANDÃO, T. A. S.; MILAGRE; EBERLIN, M. N.; NOME, F. Intramolecular Acid–Base Catalysis of a Phosphate Diester: Modeling the Ribonuclease Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 8, p. 2436-2437, 2008/02/01 2008.
- 202 XU, P.; GUO, S.; YU, H.; LI, X. Mesoporous Silica Nanoparticles (MSNs) for Detoxification of Hazardous Organophorous Chemicals. *Small*, v. 10, n. 12, p. 2404-2412, 2014.
- 203 FONSACA, J. E. S. Modificação Química Em Derivados De Grafeno Visando A Preparação De Nanocompósitos Multifuncionais. 2015. 118 (Master). Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 204 ANDO, R. A. Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados. 2005. 137 (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 205 BEPETE, G.; PÉNICAUD, A.; DRUMMOND, C.; ANGLARET, E. Raman Signatures of Single Layer Graphene Dispersed in Degassed Water, “Eau de Graphene”. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 49, p. 28204-28214, 2016/12/15 2016.
- 206 FARIA, D. L. A. D.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319-323, 1997.
- 207 ZHANG, K.; XU, N.; JIA, M.; LI, R.; HUANG, M. In situ detection of hot-electron-induced photocatalytic reduction using Au@Ag, Au@Ag₂S, and Au@SiO₂ core-shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 125, n. 18, p. 183101, 2019.
- 208 BARDAKÇI, B.; KALAYCI, T.; KINAYTÜRK, N. K. Spectroscopic Investigation of the Adsorption of Nitrophenol Isomers on Ammonium Zeolite of Type “Y”. *Spectroscopy Letters*, v. 47, n. 8, p. 621-629, 2014/09/14 2014.
- 209 KAMAT, P. V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 7, p. 2834-2860, 2007/02/22 2007.

- 210 NITZAN, A.; BRUS, L. E. Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 5, p. 2205-2214, 1981.
- 211 ZHAO, L.-B.; HUANG, Y.-F.; LIU, X.-M.; ANEMA, J. R.; WU, D.-Y.; REN, B.; TIAN, Z.-Q. A DFT study on photoinduced surface catalytic coupling reactions on nanostructured silver: selective formation of azobenzene derivatives from para-substituted nitrobenzene and aniline. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 37, p. 12919-12929, 2012.
- 212 WANG, M.; DE VIVO, B.; LU, W.; MUNIZ-MIRANDA, M. Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Detection of Nitroaromatic Pollutants in Water. *Applied Spectroscopy*, v. 68, n. 7, p. 784-788, 2014/07/01 2014.
- 213 SINGH, S.; KUMAR, N.; KUMAR, M.; JYOTI; AGARWAL, A.; MIZAIKOFF, B. Electrochemical sensing and remediation of 4-nitrophenol using bio-synthesized copper oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 283-292, 2017/04/01/ 2017.
- 214 LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y.; ZHANG, F.; XU, Z.; LIU, M. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 201-202, p. 250-259, 2012/01/30/ 2012.
- 215 ZENG, Y.; ZHOU, Y.; ZHOU, T.; SHI, G. A novel composite of reduced graphene oxide and molecularly imprinted polymer for electrochemical sensing 4-nitrophenol. *Electrochimica Acta*, v. 130, p. 504-511, 2014/06/01/ 2014.
- 216 LE RU, E. C.; BLACKIE, E.; MEYER, M.; ETCHEGOIN, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 37, p. 13794-13803, 2007/09/01 2007.
- 217 RETNAMMA, R.; NOVAIS, A. Q.; RANGEL, C. M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 36, n. 16, p. 9772-9790, 2011/08/01/ 2011.
- 218 PATEL, N.; PATTON, B.; ZANCHETTA, C.; FERNANDES, R.; GUELLA, G.; KALE, A.; MIOTELLO, A. Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 33, n. 1, p. 287-292, 2008/01/01/ 2008.
- 219 MAHMOOD, J.; JUNG, S.-M.; KIM, S.-J.; PARK, J.; YOO, J.-W.; BAEK, J.-B. Cobalt Oxide Encapsulated in C2N-h2D Network Polymer as a Catalyst for

- Hydrogen Evolution. Chem. Mater., v. 27, n. 13, p. 4860-4864, 2015/07/14 2015.
- 220 CHINNAPPAN, A.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; CHUNG, W.-J.; KIM, H. Ionic liquid functionalized graphene oxide decorated with copper oxide nanostructures towards H₂ generation from sodium borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 33, p. 14491-14497, 2016/09/07/ 2016.
 - 221 XIANG, C.; JIANG, D.; SHE, Z.; ZOU, Y.; CHU, H.; QIU, S.; ZHANG, H.; XU, F.; TANG, C.; SUN, L. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt–zinc–boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide. Int. J. Hydrog. Energy, v. 40, n. 11, p. 4111-4118, 2015/03/22/ 2015.
 - 222 JADHAV, H.; SINGH, A. K.; PATEL, N.; FERNANDES, R.; GUPTA, S.; KOTHARI, D. C.; MIOTELLO, A.; SINHA, S. Pulsed laser deposition of nanostructured Co-B-O thin films as efficient catalyst for hydrogen production. Appl. Surf. Sci., v. 387, p. 358-365, 2016/11/30/ 2016.
 - 223 PEÑA-ALONSO, R.; SICURELLI, A.; CALLONE, E.; CARTURAN, G.; RAJ, R. A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells. Journal of Power Sources, v. 165, n. 1, p. 315-323, 2007/02/25/ 2007.
 - 224 WEN, C.; YIN, A.; DAI, W.-L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. Appl. Catal. B Environ., v. 160-161, p. 730-741, 2014/11/01/ 2014.
 - 225 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. Surf. Sci., v. 343, n. 3, p. 211-220, 1995/12/10/ 1995.
 - 226 BAYDAROGLU, F. O.; ÖZDEMİR, E.; GÜREK, A. G. Ruthenium nanoparticles immobilized on surfactant-directed polypyrrole as an effective and reusable catalyst for hydrogen generation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 122, n. 1, p. 575-591, 2017/10/01 2017.
 - 227 LI, F.; ARTHUR, E. E.; LA, D.; LI, Q.; KIM, H. Immobilization of CoCl₂ (cobalt chloride) on PAN (polyacrylonitrile) composite nanofiber mesh filled with carbon nanotubes for hydrogen production from hydrolysis of NaBH₄ (sodium borohydride). Energy, v. 71, p. 32-39, 2014/07/15/ 2014.
 - 228 SEVEN, F.; SAHINER, N. Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts. J. Power Sources, v. 272, p. 128-136, 2014/12/25/ 2014.

- 229 LIANG, Z.; LI, Q.; LI, F.; ZHAO, S.; XIA, X. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 42, n. 7, p. 3971-3980, 2017/02/16/ 2017.
- 230 HUFF, C.; LONG, J. M.; ABOULATTA, A.; HEYMAN, A.; ABDEL-FATTAH, T. M. Silver Nanoparticle/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite as Catalyst for Hydrogen Production. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 6, n. 10, p. M115-M118, January 1, 2017 2017.
- 231 SUEN, N.-T.; HUNG, S.-F.; QUAN, Q.; ZHANG, N.; XU, Y.-J.; CHEN, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 337-365, 2017.
- 232 SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; CHANG, K.-C.; STRMCNIK, D.; PAULIKAS, A. P.; HIRUNSI, P.; CHAN, M.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials*, v. 11, p. 550, 05/06/online 2012.
- 233 DIAZ-MORALES, O.; LEDEZMA-YANEZ, I.; KOPER, M. T. M.; CALLE-VALLEJO, F. Guidelines for the Rational Design of Ni-Based Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 9, p. 5380-5387, 2015/09/04 2015.
- 234 MATTOS-COSTA, F. I.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 8, p. 1515-1523, 1998/12/01/ 1998.
- 235 CHEN, P.; XU, K.; FANG, Z.; TONG, Y.; WU, J.; LU, X.; PENG, X.; DING, H.; WU, C.; XIE, Y. Metallic Co₄N Porous Nanowire Arrays Activated by Surface Oxidation as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 49, p. 14710-14714, 2015.
- 236 XIA, C.; JIANG, Q.; ZHAO, C.; HEDHILI, M. N.; ALSHAREEF, H. N. Selenide-Based Electrocatalysts and Scaffolds for Water Oxidation Applications. *Advanced Materials*, v. 28, n. 1, p. 77-85, 2016.
- 237 KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺. *Science*, v. 321, n. 5892, p. 1072-1075, 2008.

- 238 JIANG, Q.; XU, L.; CHEN, N.; ZHANG, H.; DAI, L.; WANG, S. Facile Synthesis of Black Phosphorus: an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolving Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 44, p. 13849-13853, 2016.
- 239 VARSANYI, G. 3 - NORMAL VIBRATIONS OF BENZENE AND ITS DERIVATIVES. In: VARSANYI, G. (Ed.). *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*: Academic Press, 1969. p.141-393. ISBN 978-0-12-714950-9.
- 240 BASU, M.; NAZIR, R.; MAHALA, C.; FAGERIA, P.; CHAUDHARY, S.; GANGOPADHYAY, S.; PANDE, S. Ag₂S/Ag Heterostructure: A Promising Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Langmuir*, v. 33, n. 13, p. 3178-3186, 2017/04/04 2017.
- 241 DENG, J.; REN, P.; DENG, D.; BAO, X. Enhanced Electron Penetration through an Ultrathin Graphene Layer for Highly Efficient Catalysis of the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 7, p. 2100-2104, 2015.
- 242 PAN, Y.; LIN, Y.; LIU, Y.; LIU, C. A novel CoP/MoS₂-CNTs hybrid catalyst with Pt-like activity for hydrogen evolution. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 6, p. 1611-1615, 2016.
- 243 YANG, J.; VOIRY, D.; AHN, S. J.; KANG, D.; KIM, A. Y.; CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S. Two-Dimensional Hybrid Nanosheets of Tungsten Disulfide and Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 51, p. 13751-13754, 2013.
- 244 WANG, C.; HU, F.; YANG, H.; ZHANG, Y.; LU, H.; WANG, Q. 1.82 wt.% Pt/N, P co-doped carbon overwhelms 20 wt.% Pt/C as a high-efficiency electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, v. 10, n. 1, p. 238-246, January 01 2017.
- 245 ZHUO, Q.; MA, Y.; GAO, J.; ZHANG, P.; XIA, Y.; TIAN, Y.; SUN, X.; ZHONG, J.; SUN, X. Facile Synthesis of Graphene/Metal Nanoparticle Composites via Self-Catalysis Reduction at Room Temperature. *Inorganic Chemistry*, v. 52, n. 6, p. 3141-3147, 2013/03/18 2013.

APÊNDICE - TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES

FIGURAS	PÁGINA
FIGURA A1 - Modos de vibração do benzeno de acordo com Varsanyi	158
FIGURA A2 - Difratoograma do filme de GO (utilizando acessório de filme fino).	159
FIGURA A3 - (A) Espectros uv-vis do filme fino e (b) difratograma raio-x representativos dos filmes finos GOX (GOIMZ e GOHD) depositados sobre quartzo (uv-vis) e vidro (drx).	159
FIGURA A4 - Curvas TGA de GOSH com diferentes proporções de EDC e NHS. Análises de TGA foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	160
FIGURA A5 - Curvas tga de rGO/Ni, rGO e GO. Análises de TGA foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	161
FIGURA A6 - Imagens MEV (A), (B), (C), (D) e (E) do rGONi usando detector de elétrons secundário. (F) mapeamento por EDS da imagem (E).	163
FIGURA A7 - Perfil obtido a partir de espectros uv-vis em diferentes momentos da reação de GO (filme fino) com DEDNPP. Método de velocidade inicial aplicado.	164
FIGURA A8 - Perfis cinéticos dos materiais descritos nesse trabalho para a reação de degradação do dednpp em pH 8,5.	164
FIGURA A9 - Imagens dos filmes finos das amostras GOIMZ e GOHD após utilização dos materiais na reação de desfosforilação do DEDNPP.	165
FIGURA A10 - Imagem de mev do nanocompósito rGO1/Ag depois da catálise e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da mesma região que a imagem de EDS.	166
FIGURA A11 - Imagem de mev do nanocompósito rGO/Ni depois da catálise e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da mesma região que a imagem de EDS.	167
FIGURA A12 – Espectros raman do glifosato em pó. Condições da medida: λ : 532nm 50 % intensidade do laser, tempo de acumulação de 10 s e 1 acumulação.	168
FIGURA A13 - Diferentes protonações do glifosato e os respectivos pKa.	169
FIGURA A14 - Espectros raman do glifosato ($10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ pH 7) utilizando o substrato serstrate em diferentes intensidades do laser. Condições da medida: tempo de aquisição 1s, 1 acumulação e $\lambda = 785\text{ nm}$. (a) 10 % (b) 1% e (c) 0,1% de intensidade.	171
FIGURA A15 - Espectros Raman do glifosato ($10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) utilizando o substrato serstrate utilizando diferentes lentes objetivas. Condições da medida: intensidade 0,1%, tempo de acumulação de 1s, 785 nm e 1 acumulação.	172
FIGURA A16 - Comparativo dos $\eta_{-0,2}$ entre os diferentes materiais desse trabalho.	173
FIGURA A17 - Gráfico de tafel dos diferentes nanocompósitos utilizados nesse trabalho para REH.	174

FIGURA A18 - Teste de estabilidade de REH por 200 curvas de polarização para os nanocompósitos (a) rGONi(OH) ₂ e (b) rGONi. Condições da medida: 5 mVs ⁻¹ , eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .	175
FIGURA A19 - Teste de estabilidade de REH por 200 curvas de polarização para os nanocompósitos (a) rGO1/Ag e (b) rGO2/Ag condições da medida: 5 mVs ⁻¹ , eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .	175

TABELAS	PÁGINA
TABELA A1 - Intensidade de lasers para análise de SERS	157
TABELA A2 - Porcentagens de perda de massa (TGA) das amostras: rGO/Ni, rGO e GO.	162
TABELA A3 - Atribuições das bandas glifosato no espectro Raman.	169
TABELA A4 - Medições e parâmetros cinéticos dos eletrocatalisadores para REH.	174

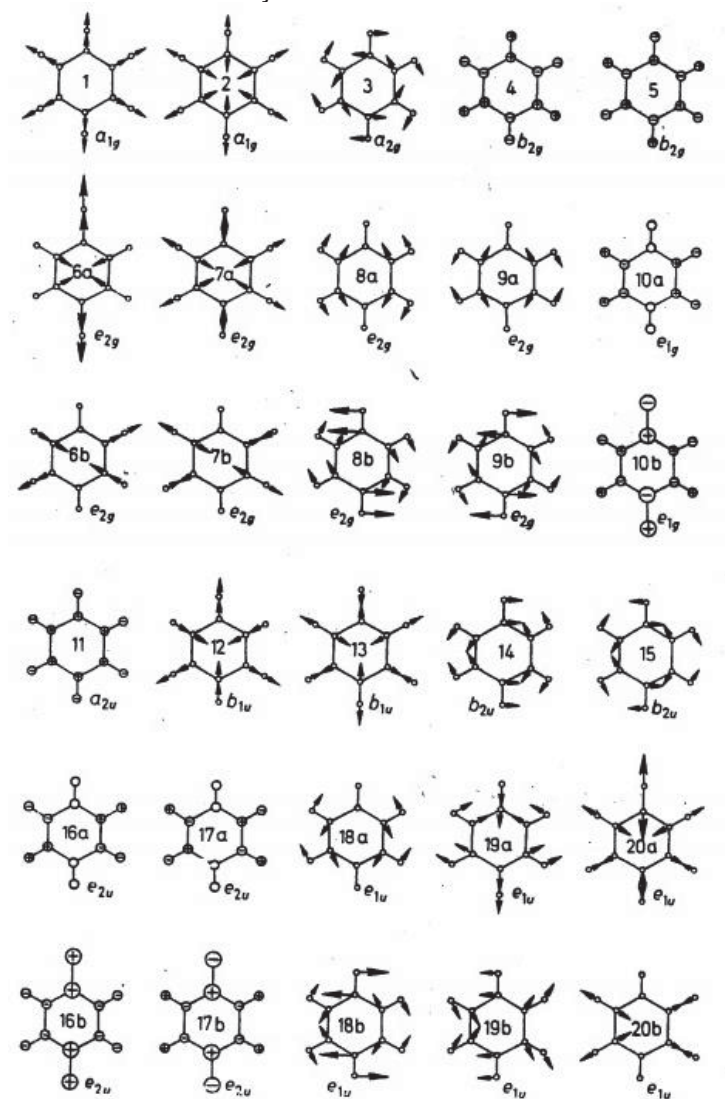
TABELA A1 - INTENSIDADES DOS DIFERENTES LASERS CORRELACIONADAS COM AS PORCENTAGENS DE INCIDÊNCIA NA OBJETIVA DE 100X.

Filtro (%)	633 nm	532 nm	785 nm
100	4,5mW	16,8mW	7,6mW
50	1,9mW	9mW	3,9mW
10	430µW	2,7mW	1,3mW
5	183µW	1,5mW	615µW
1	42µW	219µW	297µW
0,5	30,7uW	122µW	150µW
0,1	4µW	21µW	47,6µW
0,05	2µW	12µW	24,2µW
0,0001	5nm	16.8mW	622nW

FONTE: O autor (2019).

MODOS DE VIBRAÇÃO

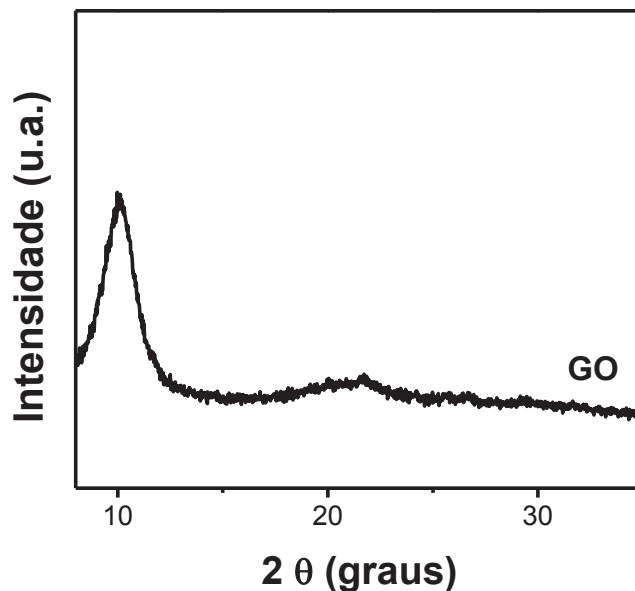
FIGURA A1 - MODOS DE VIBRAÇÃO DO BENZENO DE ACORDO COM VARSANYI.



FONTE: Varnasyi (1969).²³⁹

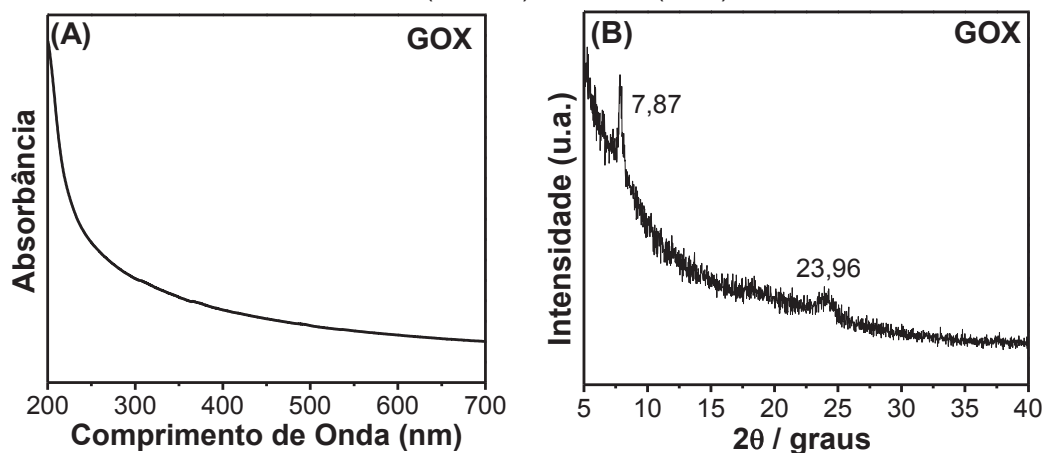
CARACTERIZAÇÃO EXTRA DO GO E ESTUDO DE QUANTIDADE DE EDC E NHS

FIGURA A2 - DIFRATOGRAMA DO FILME DE GO (UTILIZANDO ACESSÓRIO DE FILME FINO).



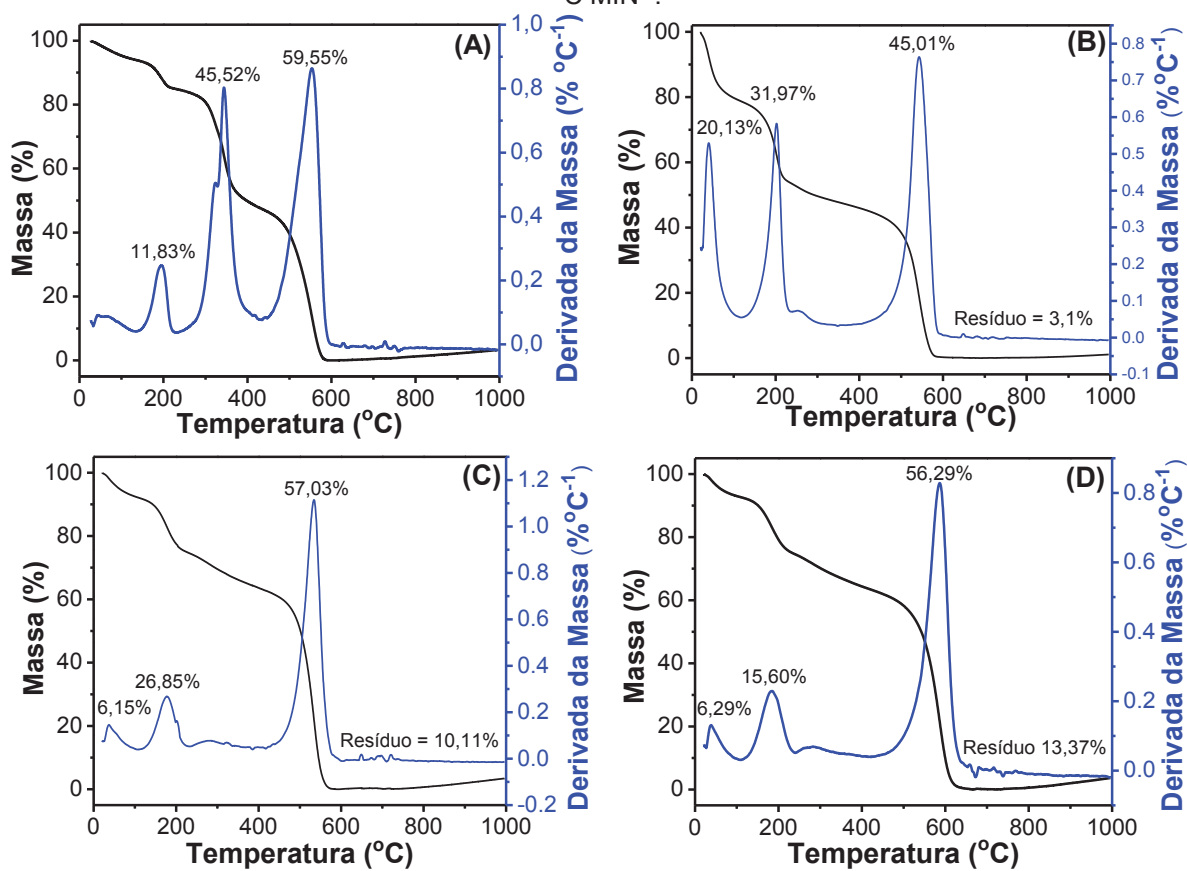
FONTE: O autor (2019)

FIGURA A3 - (A) ESPECTROS UV-VIS DO FILME FINO E (B) DIFRATOGRAMA RAIO-X REPRESENTATIVO DOS FILMES FINOS GOX (GOIMZ E GOHD) DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO (UV-VIS) E VIDRO (DRX).



FONTE: O autor (2019)

FIGURA A4 - CURVAS TGA DE GOSH COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE EDC E NHS (A) 30 mM; (B) 1,5 mM; (C) 8,3 mM e (D) 8,3 mM E O DOBRO DE CISTEAMINA. ANÁLISES DE TGA FORAM REALIZADAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C MIN⁻¹.

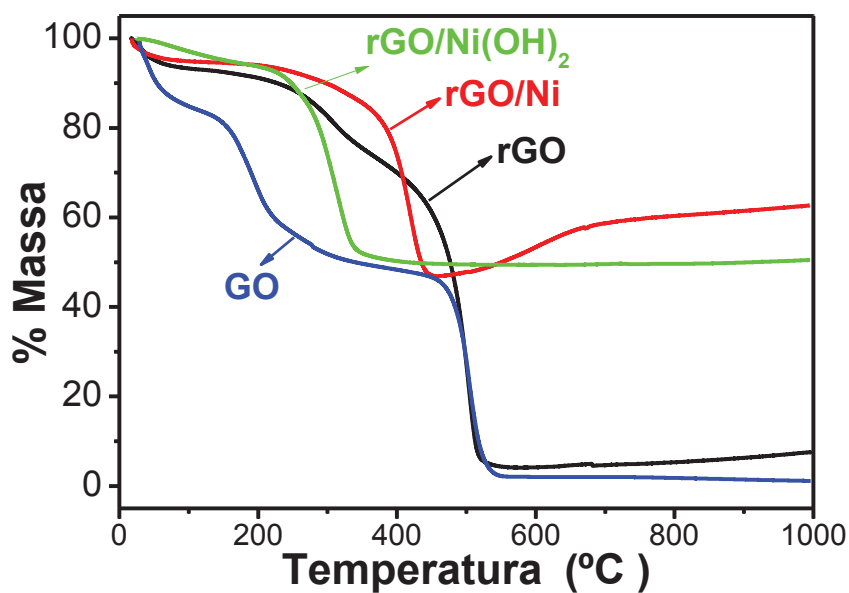


FONTE: O autor (2019).

CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS NANOCOMPÓSITOS DE Ni

As análises de TGA para rGO/Ni, GO e rGO estão ilustradas na FIGURA A5. Para o nanocompósito, não foi possível quantificar a porcentagem de grupos oxidados como visto para GO, uma vez que a presença de níquel catalisa a oxidação do dióxido de carbono, causando os eventos atribuídos à eliminação destes se sobrepõem à oxidação da estrutura carbônica de rGO. O valor da porcentagem de níquel metálico foi de 46,9%, sendo que acima de 470 ° C ocorre um ganho de massa, devido à oxidação do níquel (TABELA A2). Há também uma diminuição na estabilidade da estrutura carbônica com a presença de níquel nas amostras, como relatado anteriormente. Esse fenômeno está relacionado à catálise promovida pelas partículas metálicas.

FIGURA A5 - CURVAS TGA DE rGONi, rGO/Ni(OH)₂, rGO E GO. ANÁLISES DE TGA FORAM REALIZADAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C MIN⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

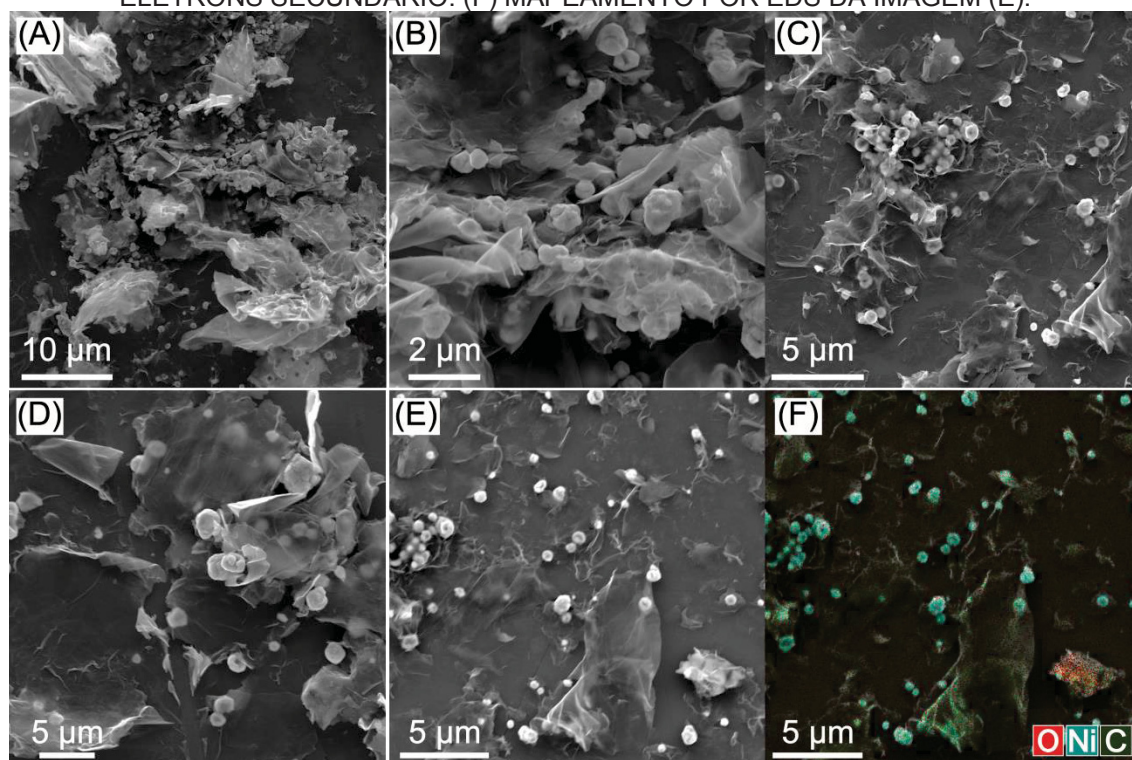
TABELA A2 - PORCENTAGENS DE PERDA DE MASSA (TGA) DAS AMOSTRAS: rGO/Ni, rGO E GO.

	Água	Grupos oxigenados %	Carbono%	Ni%/Ni(OH) ₂ %	NiO%
rGO/Ni	5,3	----	47,8	46,9	62,6
rGO/Ni(OH) ₂	11,5	43,2	40,0	56,4	45,5
rGO	7	19,5	68,6	----	----
GO	15,9	36,6	45,5	----	----

Se comparado o TGA de rGO/Ni com rGO/Ni(OH)₂ relatado por nosso grupo, ambos apresentaram uma diminuição na estabilidade térmica do carbono estruturado e a porcentagem de NiO é maior para rGO/Ni (62,6%) se comparado ao rGO/Ni(OH)₂ (45,5%). O evento de perda de massa (130 a 480 °C) para rGO/Ni (OH)₂ não se refere apenas à oxidação do carbono, mas à eliminação do etileno glicol, que atua como passivante de nanopartículas, e à decomposição do Ni(OH)₂ hidroxilas em nanocompósitos, levando ao NiO. Outra informação relevante é a diferença na porcentagem de perda de H₂O (T_{amb} - 190 °C), que foi maior para Ni (OH)₂ (11,5%) do que rGO/Ni (5,3%). A maior quantidade de H₂O presente nos nanocompósitos corrobora os dados de DRX relacionados à maior distância das lamelas para o Ni(OH)₂ obtida neste material, o que leva a uma maior intercalação de H₂O.

As imagens MEV (FIGURA A6) para rGO/Ni se distinguem pela presença de uma grande quantidade de partículas decorando as folhas de grafeno, onde essas partículas têm tamanho de até 5 µm. O mapeamento de EDS foi realizado na região ilustrada na FIGURA A6(E) e é possível confirmar que as micropartículas apresentadas no filme são formadas por Ni estruturado.

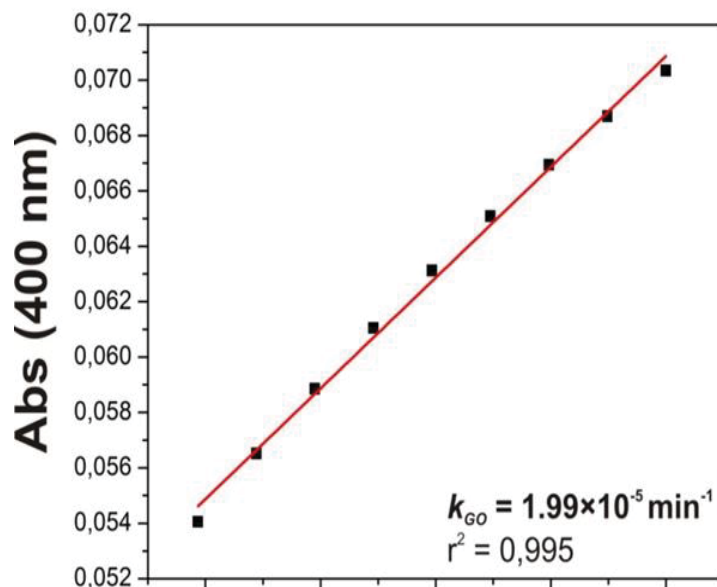
FIGURA A6 - IMAGENS MEV (A), (B), (C), (D) E (E) DO rGONi USANDO DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIO. (F) MAPEAMENTO POR EDS DA IMAGEM (E).



FONTE: O autor (2019).

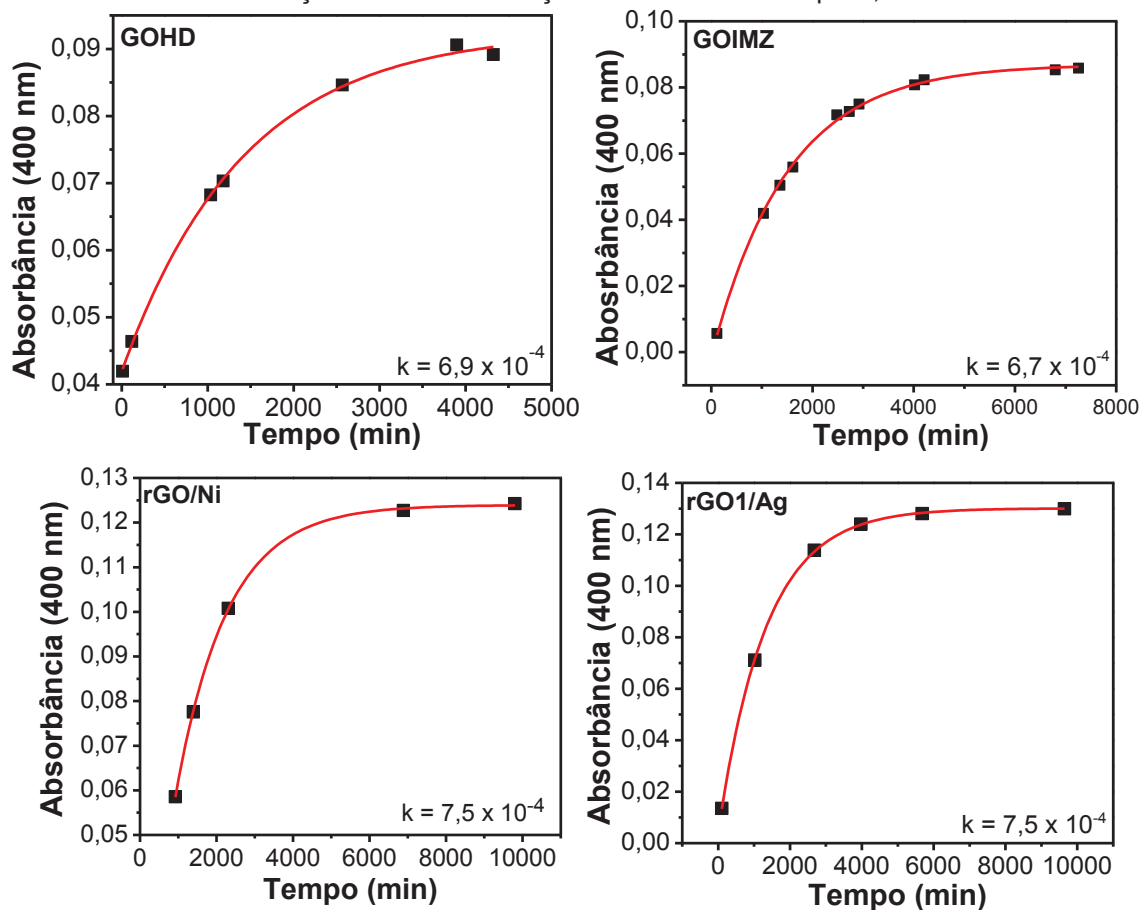
PERFIS CINÉTICOS

FIGURA A7 - PERFIL OBTIDO A PARTIR DE ESPECTROS UV-VIS EM DIFERENTES MOMENTOS DA REAÇÃO DE GO (FILME FINO) COM DEDNPP. MÉTODO DE VELOCIDADE INICIAL APLICADO.



FONTE: O autor (2019).

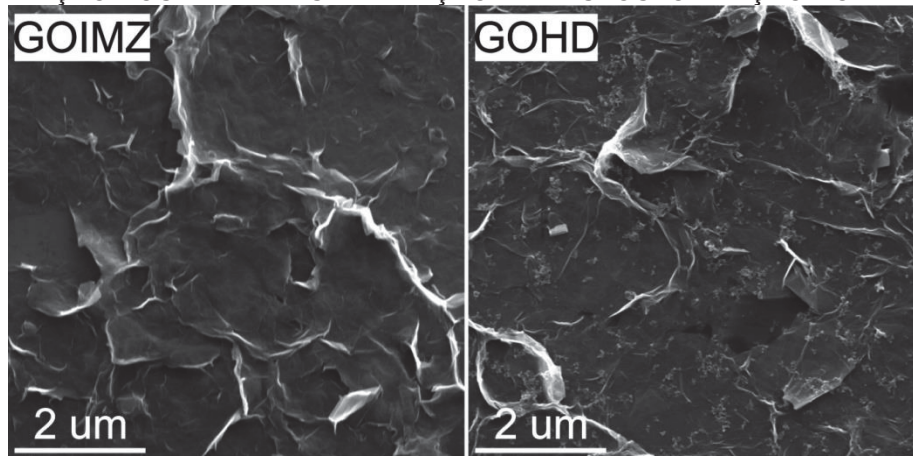
FIGURA A8 - PERFIS CINÉTICOS DOS MATERIAIS DESCRITOS NESSE TRABALHO PARA A REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO DEDNPP EM pH 8,5.



FONTE: O autor (2019).

CARACTERIZAÇÃO GOIMZ E GOHD APÓS CATÁLISE

FIGURA A9 - IMAGENS DOS FILMES FINOS DAS AMOSTRAS GOIMZ E GOHD APÓS UTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS NA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.

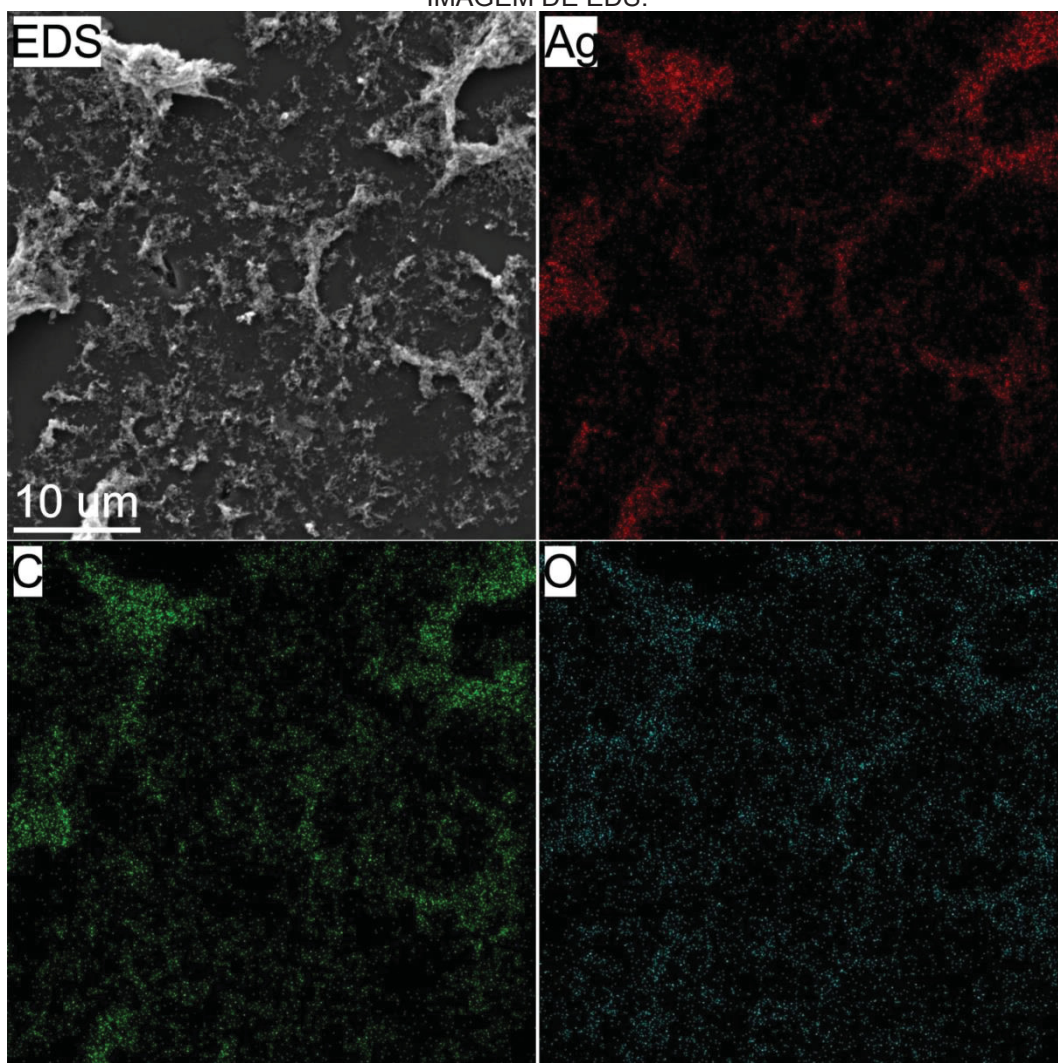


FONTE: O autor (2019).

CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS APÓS CATÁLISE

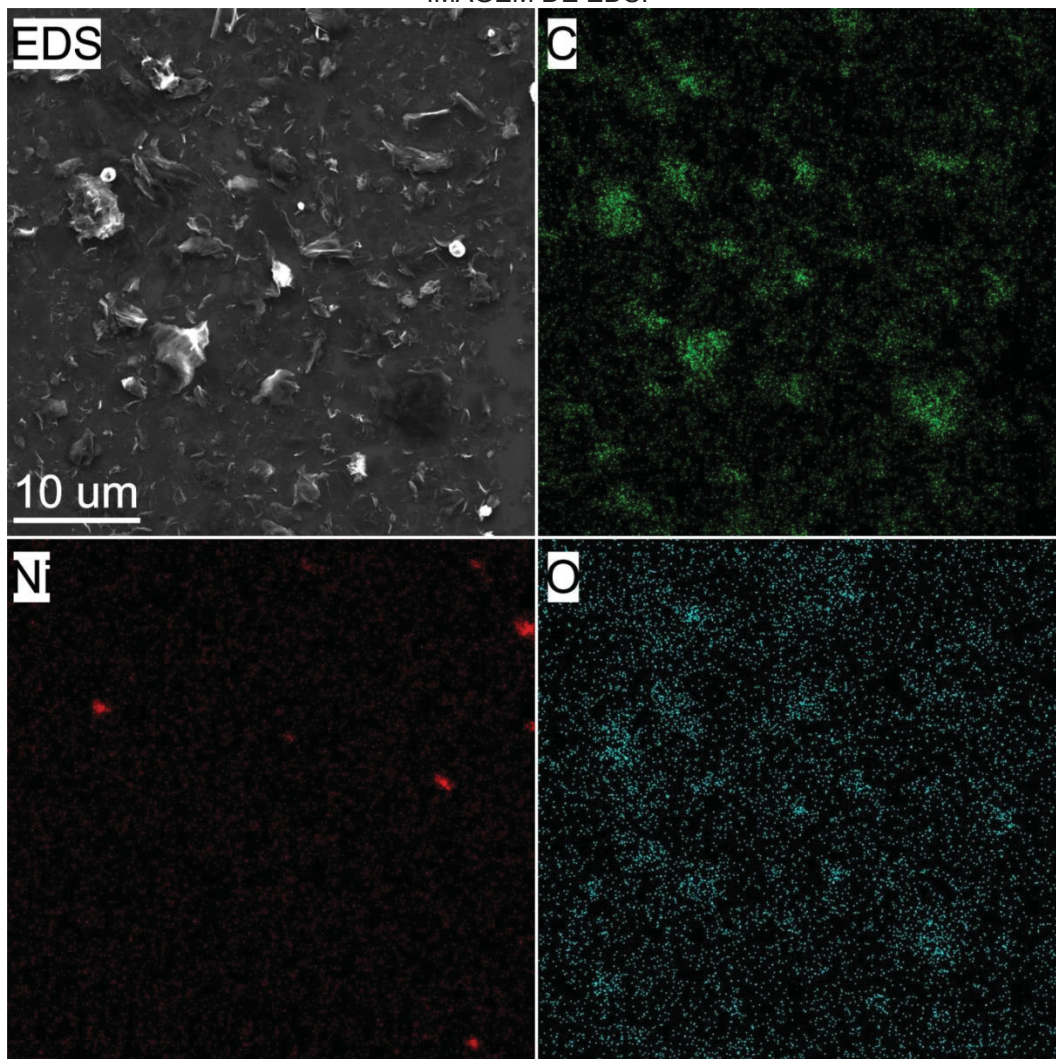
A fim de confirmar a permanência e verificar a estrutura das nanopartículas de Ag, também foi realizada a caracterização por EDS ilustrada na FIGURA A10. É possível confirmar, conforme descrito anteriormente, que a região de alto brilho é composta por espécies de prata pelo mapeamento elemental de EDS além de carbono; essa caracterização corrobora com os dados de DRX que indicam a permanência da prata no filme mesmo após o uso na reação de desfosforilação do DEDNPP.

FIGURA A10 - IMAGEM DE MEV DO NANOCOMPÓSITO rGO1/Ag DEPOIS DA CATÁLISE E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA MESMA REGIÃO QUE A IMAGEM DE EDS.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA A11 – IMAGEM DE MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO/NI DEPOIS DA CATÁLISE E ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA MESMA REGIÃO QUE A IMAGEM DE EDS.

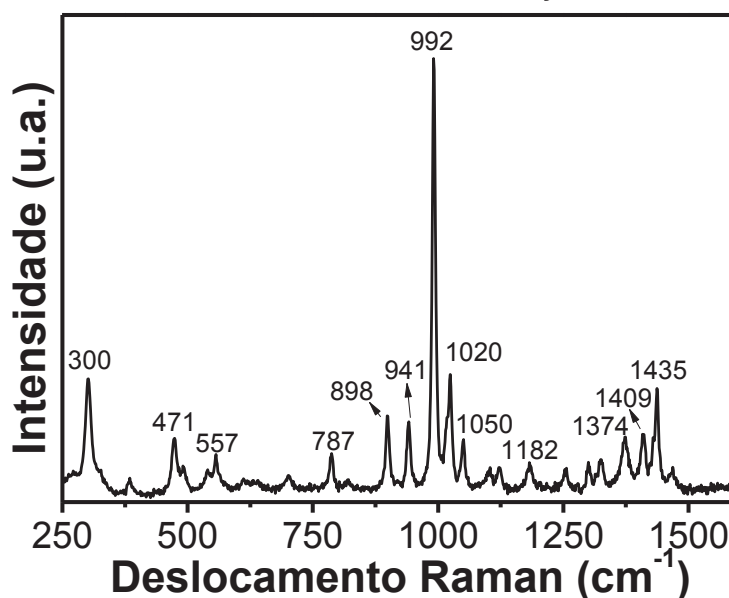


FONTE: O autor (2019).

ESTUDO SERS DO GLIFOSATO

Outro estudo de SERS foi realizado para o glifosato com os substratos SERSTrate e rGOSHA_g. Nesse caso específico foi realizado com o herbicida direto diferente do Paraoxon, pois esse apresenta elevada estabilidade e produtos distintos, dependendo do meio reacional, impossibilitando o estudo dos produtos de degradação. Visando esse objetivo primeiramente foi caracterizado o herbicida na forma de pó para avaliar e compreender as bandas características do material conforme ilustrado na FIGURA A12, onde se pode observar uma série de bandas entre 200 a 1600 cm^{-1} . A TABELA A3 ilustra as atribuições do glifosato para efeito SERS. Por meio dessa é possível notar um deslocamento de onda em quase todas as bandas obtidas nesse trabalho, pode ser justificado pelas diferentes estruturas possíveis do glifosato que apresenta quatro constantes de dissociação alterando a interação intermolecular em cada caso, conforme ilustrado na FIGURA A13. Uma das correlações mais próximas em questão de número de onda é na banda de maior intensidade da FIGURA A10, localizada em 992 cm^{-1} , que é atribuída à somatória das bandas $\rho(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{OH})$.

FIGURA A12 – ESPECTROS RAMAN DO GLIFOSATO EM PÓ. CONDIÇÕES DA MEDIDA: λ : 532 nm, 50 % INTENSIDADE DO LASER, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 10 s E 1 ACUMULAÇÃO.



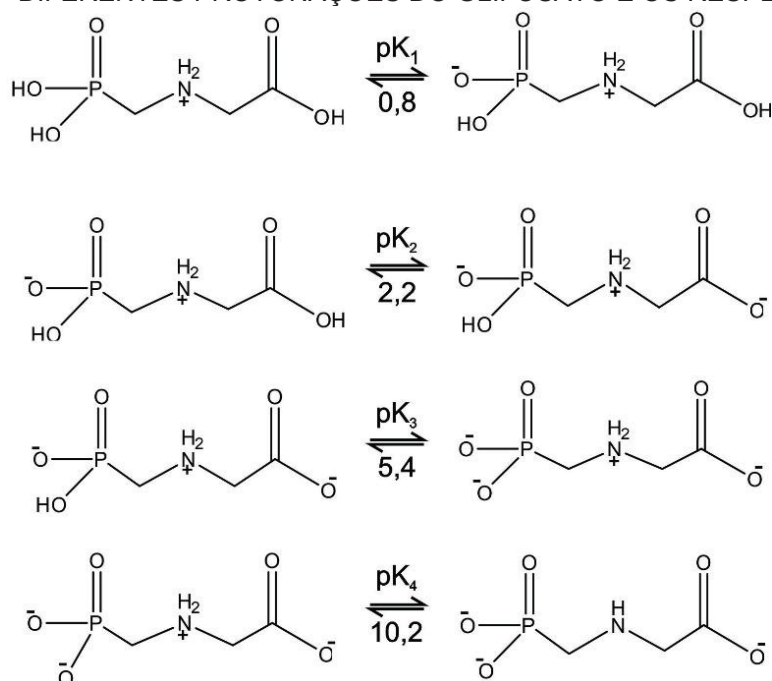
FONTE: O autor (2019).

TABELA A3 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS GLIFOSATO NO ESPECTRO RAMAN.

Raman (cm ⁻¹)	Forma Aniônica (cm ⁻¹)	Atribuição
455	438	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})$
484	488	$\delta(\text{OH}) + \rho(\text{CH}_2) + (\text{PO}_2)$
506	545	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$
573	582	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{OH-C=O})$
--	718	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C-P})$
774	859	$\delta(\text{NH}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{P-OH})$
863	--	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{NH}) + \nu(\text{C-C})$
--	968	$\rho(\text{CH}_2)$
992	1029	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})$
1037	1047	$\nu_s(\text{PO}_2) + \delta(\text{OH})$
1081	1181	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-OH})$
1197	1230	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})$
1238	1245	$\tau(\text{CH}_2)$
--	1337	$\omega(\text{CH}_2)$
--	1426	$\omega(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-C})$
1425	1443	$\delta(\text{CH}_2)$
1433	--	$\delta(\text{CH}_2)$
1566	--	--
--	1737	$\delta(\text{NH}_2^+)$
1732		$\nu(\text{C=O})$

FONTE: Costa (2012).¹⁵⁷ τ : torção; ν : deformação; ω : balanço; δ : deformação angular; ρ : rotação

FIGURA A13 - DIFERENTES PROTONAÇÕES DO GLIFOSATO E OS RESPECTIVOS pKa.



FONTE: O autor (2009).

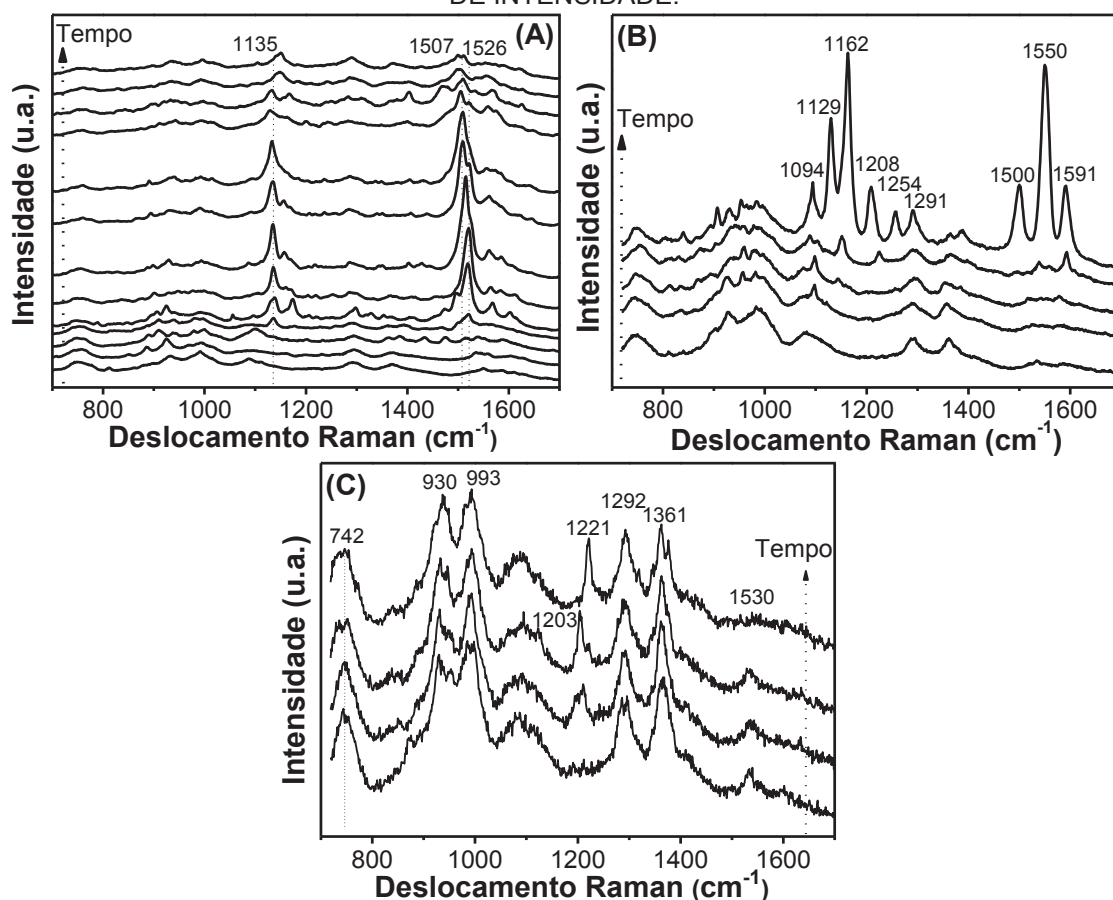
A fim de avaliar a resposta obtida por meio do efeito SERS do glifosato foi realizado o estudo utilizando o herbicida com o substrato comercial SERSTrate, conforme ilustrado na FIGURA A14. Nesse teste, foram realizadas análises em diferentes regiões do substrato, avaliando primeiramente a estabilidade dos espectros obtidos realizando repetidas aquisições em um mesmo ponto nas mesmas condições experimentais, e além disso foi também realizado o estudo em diferentes intensidades do laser incidente, ambos os testes seguem ilustrados na FIGURA A14 (A, B e C).

A FIGURA A14 ilustra o perfil de bandas para o glifosato utilizando o SERSTrate com a aquisição de espectros em sequência em um mesmo ponto em diferentes intensidades de laser. Primeiramente, nota-se para FIGURA A14(A) e (B) os espectros apresentam bandas de baixa intensidade e pouco resolvidas para o glifosato, entretanto essa reposta é alterada para bandas muito intensas, porém sem estabilidade diminuindo logo em seguida. Esse comportamento é facilmente caracterizado como um processo de degradação do glifosato por efeitos da incidência do laser sob a amostra. Mesmo em condições amenas de medida com laser 785 nm e substrato SERSTrate a reação de degradação foi favorecida. Isso confirma a elevada reatividade do glifosato frente a medidas de SERS.

A atribuição das bandas da FIGURA A14(C) indica a presença de algumas bandas do glifosato com pequenos deslocamentos de onda atribuídos à interação com as nanopartículas de Au que podem ocasionar tais alterações. As bandas podem ser correlacionadas com: 732 cm^{-1} $\delta(\text{NH})$; 930 cm^{-1} $\rho(\text{CH}_2)$; 993 cm^{-1} $\nu_s(\text{PO}_2) + \delta(\text{OH})$; 1221 cm^{-1} $\tau(\text{CH}_2)$; 1292 cm^{-1} $\omega(\text{CH}_2)$ e 1361 cm^{-1} $\omega(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{C})$. Portanto, no substrato comercial foi possível obter um conjunto de espectros reprodutível em função do espaço e do tempo.

Para confirmar a resposta dos espectros obtidos são glifosato e não uma questão pontual relacionada com a pequena área de atuação do laser, foi realizado um teste alterando as lentes objetivas do microscópio acoplado ao equipamento Raman, com isso é possível avaliar diferentes áreas de incidência tendo assim uma resposta global das moléculas da superfície do substrato, conforme ilustrado na FIGURA A15.

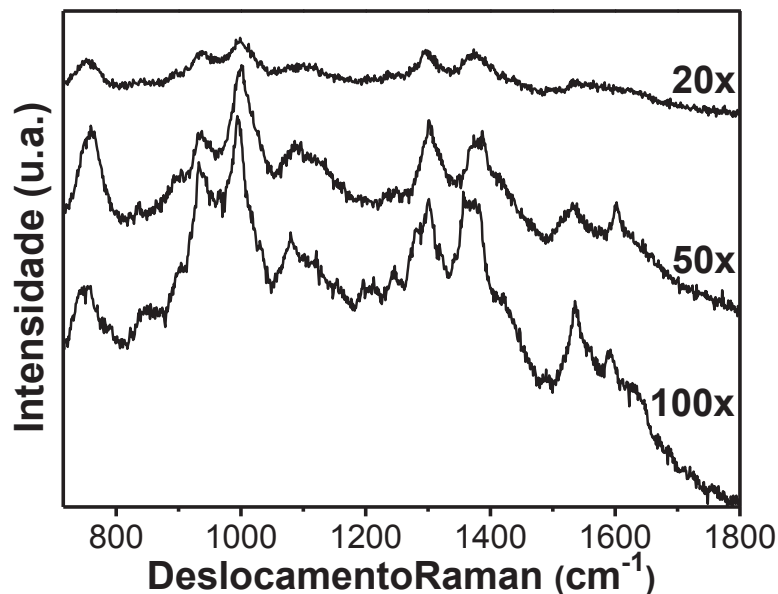
FIGURA A14 - ESPECTROS RAMAN DO GLIFOSATO (10^{-3} mol L $^{-1}$ pH 7) UTILIZANDO O SUBSTRATO SERSTRATE EM DIFERENTES INTENSIDADES DO LASER. CONDIÇÕES DA MEDIDA: TEMPO DE AQUISIÇÃO 1s, 1 ACUMULAÇÃO E $\lambda = 785$ nm. (A) 10 % (B) 1% E (C) 0,1% DE INTENSIDADE.



FONTE: O autor (2019).

No experimento da FIGURA A15 com três objetivas (100x, 50x e 20x) é possível notar uma redução da intensidade das bandas com a diminuição das objetivas utilizadas, resultado esperado devido à diminuição da eficiência do espalhamento de luz. Porém, em todos os casos pode ser visualizado um padrão de bandas condizentes com a FIGURA A14(C) que indica esse comportamento como a resposta do glifosato para substrato com efeito SERS.

FIGURA A15 - ESPECTROS RAMAN DO GLIFOSATO (10^{-3} mol L $^{-1}$) UTILIZANDO O SUBSTRATO SERSTRATE UTILIZANDO DIFERENTES LENTES OBJETIVAS. CONDIÇÕES DA MEDIDA: INTENSIDADE 0,1%, TEMPO DE ACUMULAÇÃO DE 1s, 785 nm E 1 ACUMULAÇÃO.



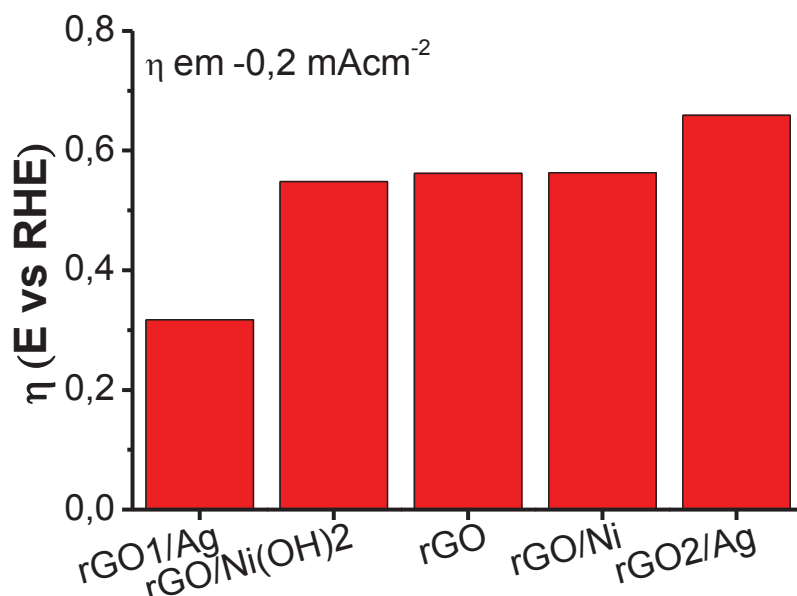
FONTE: O autor (2019).

Visto a falta de reprodutibilidade dos resultados obtidos não foi possível a avaliação desse herbicida para sensoriamento nos filmes desenvolvidos nesse trabalho. Alguns trabalhos já descreveram a síntese de diferentes sistemas para a análise como substratos SERS para o glifosato, mas há uma falta de coesão dos resultados descritos. Essas diferenças indicam que a aplicação ainda está longe de estar consolidada. E devido ao tamanho da importância do herbicida atrelado ao seu elevado consumo é extremamente necessária a compreensão das características básicas desse composto para possibilitar um método de controle eficiente. No trabalho em questão foi possível a avaliação dos diferentes perfis de degradação em função do laser utilizado no substrato comercial, indicando o caráter reativo do material.

DADOS EXTRAS DE REH

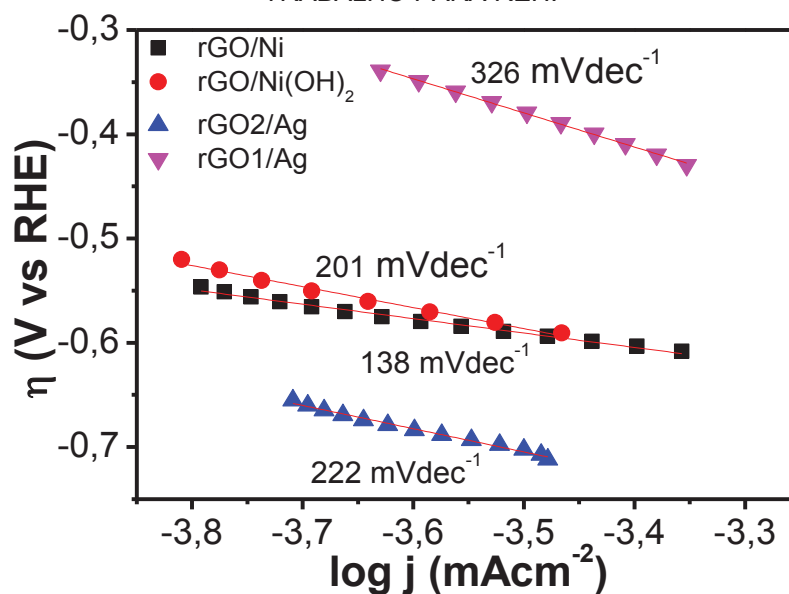
Os valores de sobrepotenciais necessários para REH estão descritos na FIGURA A16. Entre os materiais primeiramente destaca-se o nanocompósito rGO1/Ag com o menor sobrepotencial para a densidade de corrente de $-0,2 \text{ mAcm}^{-2}$. Os demais materiais apresentam sobrepotenciais próximos entre si, não indicando assim uma diferença significativa da atividade catalítica entre eles. Além do estudo dos sobrepotenciais também foi realizado o estudo por meio dos gráficos de Tafel, conforme ilustrado na FIGURA A17. O gráfico ilustra coeficientes angulares de Tafel relativamente altos, corroborando com os valores de baixa densidade de corrente e elevados sobrepotenciais.

FIGURA A16 - COMPARATIVO DOS $\eta_{-0,2}$ ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS DESSE TRABALHO.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA A17 - GRÁFICO DE TAFEL DOS DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS NESSE TRABALHO PARA REH.



FONTE: O autor (2019).

Ao comparar os resultados obtidos com os da literatura (TABELA A4) fica evidente a diferença de sobrepotenciais obtidos na literatura e além disso nota-se também uma diferença significativa do coeficiente angular de Tafel, demonstrando que os materiais apresentados aqui apresentaram elevada resistência para a geração de H₂.

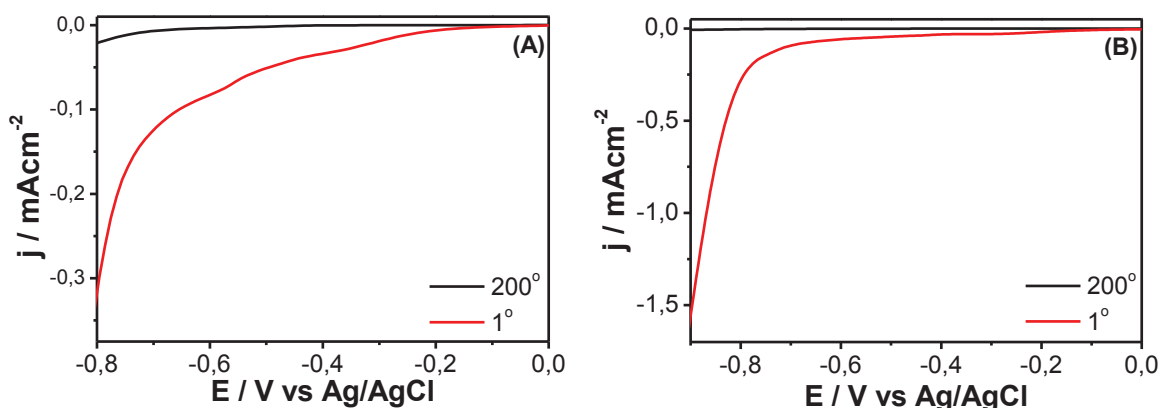
TABELA A4 - MEDIÇÕES E PARÂMETROS CINÉTICOS DOS ELETROCATALISADORES PARA REH.

Amostra	Eletrólito	Substrato	η -j / mV	Tafel slope / mV dec ⁻¹	Ref.
rGO/Ni	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	ITO	563@0,2mAcm ⁻²	138	*
rGO/Ni(OH) ₂	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	ITO	548@0,2 mAcm ⁻²	201	*
rGO1/Ag	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	ITO	317@0,2 mAcm ⁻²	326	*
rGO2/Ag	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	ITO	659@0,2 mAcm ⁻²	222	*
Ag ₂ S/Ag	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	GC	199@10mAcm ⁻²	102	240
Grafeno/NiCo	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	GC	224@10mAcm ⁻²	104	241
CoP/MoS ₂ -CNT	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	GC	12@10mAcm ⁻²	42	242
WS ₂ /rGO	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	GC	270@10mAcm ⁻²	58	243
1.82% Pt/NPC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	GC	20@10mAcm ⁻²	36	244
Ag ₂ S/MoS ₂	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	ITO	200@10mAcm ⁻²	42	245

FONTE: O autor (2019). *Este trabalho.

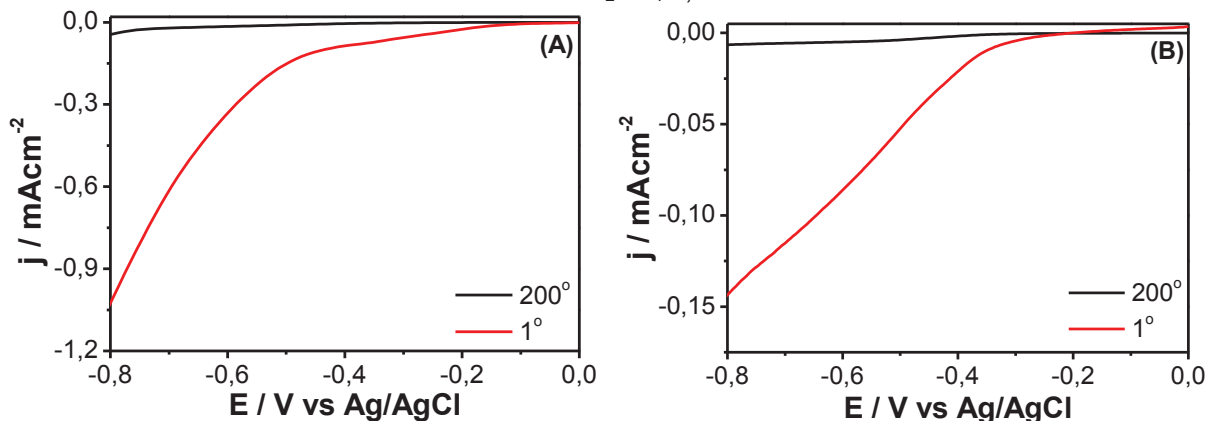
Os testes de reuso também foram realizados para os filmes finos descritos nas FIGURAS A18 e A19 para os materiais a base de Ni e Ag, respectivamente. Nas imagens é clara a queda de corrente entre o 1º e o 200º ciclo em todos os filmes, ilustrando que a estabilidade desses materiais em meio ácido não é possível para utilização.

FIGURA A18 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REH POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) rGONi(OH)₂ E (B) rGONi. CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA A19 - TESTE DE ESTABILIDADE DE REH POR 200 CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS NANOCOMPÓSITOS (A) rGO1/Ag E (B) rGO2/Ag CONDIÇÕES DA MEDIDA: 5 mVs⁻¹, ELETRÓLITO H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2019).

Portanto, os nanocompósitos foram estudados como prova de conceito para a utilização dos materiais como eletrodos para as reações de evolução REO e REH, indicando que a princípio as melhores respostas foram obtidas para REO com potenciais próximos aos valores descritos na literatura e materiais com estabilidade confirmada até 200º ciclos de polarizações. Os eletrodos para REH não apresentaram boa resposta, entretanto isso não indica a impossibilidade do uso na geração de H₂,

porém alguns trabalhos extras devem ser realizados para otimização, como por exemplo: troca do eletrólito para meios básicos ou troca do eletrodo base para materiais mais condutores. Os resultados obtidos nessa parte do trabalho serviram como ótimas amostras para um estudo de prova de conceito, abrindo a possibilidade do estudo de outros materiais do nosso grupo que se apresentam como melhores candidatos para cátodos ou ânodos para a eletrólise da água. Interessante notar que o material com melhor atividade para geração de H_2 entre as duas rotas descritas nesse trabalho: hidrólise e eletroquímica é diferente. Indicando que as diferentes estruturas/composições são de extrema importância nos processos catalíticos.